N° d'ordre :

Série U, n° 8

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION SCIENCES)

PAR

ANDRÉ COULERU

Ingénieur chimiste — Licencié ès-Sciences

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CRYOSCOPIQUE DES SELS DOUBLES.

2e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 AVR 1923 devant la Commission d'examen.

MM. P. MULLER..... *Président.*
L. HACKSPILL.....
E. CORNEC..... *Examinateurs.*

NANCY

IMPRIMERIE M. COLIN, 11, RUE DES QUATRE-ÉGLISES

—

1923

N° d'ordre :

Série U, n° 8

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION SCIENCES)

PAR

ANDRÉ COULERU

Ingénieur chimiste — Licencié ès-Sciences

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CRYOSCOPIQUE DES SELS DOUBLES.

2e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1923 devant la Commission d'examen.**

MM. P. MULLER..... *Président.*
L HACKSPILL.... } *Examinateurs.*
E. CORNEC..... }

NANCY

IMPRIMERIE M. COLIN, 11, RUE DES QUATRE-ÉGLISES

—

1923

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen	P. MULLER	*Professeur* de Chimie générale et de Chimie physique.
Doyen honoraire	E. BATAILLON	
Professeurs	A. DENJOY	Mathématiques générales.
	G. VALIRON	Calcul différentiel et intégral.
	H. VILLAT	Mécanique.
	M. FRÉCHET	Analyse supérieure.
	E. ESCLANGON	Astronomie.
	P. WEISS	Physique générale.
	H. OLLIVIER	Physique générale.
	E. ROTHÉ	Physique du Globe
	L. HACKSPILL	Chimie minérale.
	H. GAULT	Chimie organique.
	E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée.
	C. HOUARD	Botanique.
	E. TERROINE	Physiologie générale.
	J. DE LAPPARENT	Pétrographie.
	M. GIGNOUX	Géologie et Paléontologie.
	E. CHATTON	Biologie générale.
	E. BAUER	Physique mathématique.
	E. CORNEC	Chimie appliquée.
	H. LABROUSTE	Physique du Globe.
	G. RIBAUD	Physique générale.
	F. VLÈS	Physique biologique.
Secrétaire	A. RENARD	

A LA MÉMOIRE DE MON GRAND-PÈRE

M. EUGÈNE BŒRINGER

A MES PARENTS

A MONSIEUR EUGÉNE CORNEC

Introduction

En chimie minérale, on rencontre un nombre très considérable de sels dont la composition peut être exprimée par une formule obtenue en faisant figurer côte à côte les formules de deux sels simples et souvent des molécules d'eau.

Par exemple :

$Fe(CN)^2$, $4KCN$, $3\ H^2O$.
$Fe(CN)^3$, $3KCN$.
HgI^2, $2\ KI$.
$MgCl^2$, KCl, $6\ H^2O$.
$FeCl^3$, $2\ NH^4Cl$, H^2O.
SO^4Mg, SO^4K^2, $6\ H^2O$..., etc...

Du point de vue purement chimique, ces sels se comportent de manière très différente.

Une solution de carnallite — $MgCl^2$, KCl, $6\ H^2O$ — se comporte vis-à-vis d'un réactif quelconque comme un mélange de $MgCl^2$ et de KCl ; nous y retrouvons les caractères analytiques du Mg, du K et du Cl. En d'autres termes, une telle solution renferme les ions Mg^{++}, K^+, Cl^-. On dit que la carnallite est un sel double (un chlorure double de K et de Mg) et les composés qui se comportent de la même manière sont des *sels doubles* (c'est par exemple le cas de $FeCl^3$, $2\ NH^4Cl$, H^2O et de SO^4Mg, SO^4K^2, $6\ H^2O$ indiqués plus haut).

Une solution du sel $Fe(CN)^2$, $4\ KCN$ ne présente pas les caractères du Fe'', par exemple elle ne précipite pas par le sulfure d'ammonium ni par l'ammoniaque ; on dit que le fer est masqué. De même on ne retrouve pas les caractères des cyanures, le groupe CN est masqué. En d'autres termes, la solution ne renferme pas les ions Fe^{++} et CN^-, ces ions ont disparu ; ils se sont unis pour donner naissance à un ion nouveau $[Fe(CN)^6]$. Le sel $Fe(CN)^2$, $4\ KCN$ n'est pas un cyanure double de fer et de potassium, mais un sel complexe : le ferrocyanure de potassium $[Fe(CN)^6]\ K^4$ et les composés qui se comportent de la même manière sont des *sels complexes* (1). (C'est par exemple le cas de $[Fe(CN)^6]\ K^3$ et de $[HgI^4]\ K^2$ indiqués plus haut).

(1) Tous les sels complexes ne rentrent évidemment pas dans le type considéré.

Considérons les solutions de divers composés renfermant le même élément au même degré d'oxydation, par exemple (1) :

1 Nitroprussiate de soude,
2 Ferricyanure de potassium,
3 Pyrophosphate ferrique ammoniacal,
4 Citrate ferrique ammoniacal,
5 Ferripyrophosphate de sodium,
6 Ferrimétaphosphate de sodium,
7 Chlorure double de fer et d'ammonium,

renfermant tous du fer ferrique.

Si nous ajoutons du sulfocyanure de potassium, nous n'obtenons rien avec les cinq premières solutions, avec la sixième une faible coloration et avec la septième la coloration rouge intense caractéristique de l'ion ferrique. Les six premiers corps apparaissent comme complexes, le dernier comme sel double.

Si au lieu de sulfocyanure nous ajoutons de la soude, nous avons un précipité avec les quatre derniers. Les trois premiers seuls ne donnent rien, ils se comportent comme complexes.

Vis-à-vis du sulfure d'ammonium, les deux premiers seuls se révèlent comme complexes.

De tous les composés ferriques qui peuvent être envisagés comme composés d'addition, on peut faire trois groupes :

1° Ceux où le fer est masqué à tous ses réactifs ; ce seront les complexes parfaits ;

2° Ceux où le fer, masqué à certains réactifs, ne l'est pas à d'autres. Complexes imparfaits ;

3° Ceux où le fer n'est masqué à aucun réactif. Sels doubles.

Il en serait de même pour tout autre élément (certaines classes pouvant manquer).

Il est aisé de s'expliquer les faits que nous venons de rappeler.

Supposons qu'un composé, par exemple $CdCl^2$, KCl (2), soit un complexe rigoureusement parfait. Il se formulera alors $[CdCl^3]$ K. Une solution de ce complexe ne renferme aucun ion Cd++; le cadmium est masqué à tous ses réactifs.

Imaginons que nous puissions provoquer dans la solution la dissociation de ce sel complexe en ses constituants simples, et cela d'une manière tout à fait progressive.

$$[CdCl^3]\ K \longrightarrow CdCl^2 + KCl$$

(1) Pascal. — *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. 16, p. 345, 1909.

(2) Nous faisons abstraction des molécules d'eau

La concentration en $CdCl^2$ est d'abord extrêmement faible, les ions Cd^{++} sont extrêmement rares ; on peut ajouter un réactif quelconque du cadmium sans que le produit de solubilité du corps peu soluble correspondant soit atteint ; il n'y a pas de précipité. Le complexe reste pratiquement parfait.

La dissociation en sels simples se poursuivant, la concentration des ions Cd^{++} augmente. Il arrive un moment où elle est suffisante pour que, par addition d'un réactif, d'un sulfure par exemple, on dépasse le produit de solubilité de CdS. On a un précipité ; le complexe est devenu imparfait (1).

La dissociation continuant, la concentration de Cd^{++} augmentant progressivement, on pourra observer la précipitation du cadmium par un deuxième réactif, puis par un troisième, etc. (L'ordre d'apparition des précipités étant déterminé par la valeur de leurs produits de solubilité). Bientôt le cadmium sera démasqué à tous ses réactifs habituels ; le complexe, devenu de plus en plus imparfait, a passé à l'état de sel double et il suffit pour cela d'une dissociation assez faible en sels simples.

La dissociation pourra croître ensuite pendant bien longtemps jusqu'à devenir complète sans qu'il n'y ait rien de modifié au point de vue de la chimie des réactifs.

Entre les deux limites, sels complexes parfaits, non dissociés en sels simples, et les parfaits sels doubles, complètement dissociés, on rencontre donc successivement une zone très étroite correspondant aux complexes pratiquement parfaits, puis une zone étroite où se placent les complexes imparfaits et enfin une région très vaste reliant les complexes imparfaits aux parfaits sels doubles (2).

Où viennent se placer dans cette région les sels doubles connus en si grand nombre ? Viennent-ils en général se masser dans une petite zone au voisinage de la limite : sels doubles parfaits, ne laissant que quelques exemplaires pour assurer la continuité entre les complexes et les sels doubles ? En d'autres termes, sont-ils généralement décomposés par l'eau d'une

---

(1) Les heureuses expressions de complexes parfaits, complexes imparfaits, sels doubles parfaits sont d'URBAIN et SÉNÉCHAL. *(Introduction à la Chimie des Complexes)*.

(2) Un raisonnement et une classification basés sur la valeur du cœfficient d'action de masse paraîtraient plus corrects, mais nous ignorons si la loi d'action de masse est applicable à ces équilibres. (Voir note 1, page 27).

manière presque complète ou au contraire peuplent-ils, d'une manière quasi-uniforme, la vaste région sur laquelle nous avons attiré l'attention ?

Exceptionnellement la solution d'un sel double a une coloration nettement différente de celle des sels simples ; cela suffit s'il n'y a pas de complications du fait de l'hydratation, à montrer que le sel double n'est pas entièrement décomposé par l'eau.

En ajoutant à la solution d'un sel double un grand excès de l'un des sels simples (celui qui ne renferme pas le métal lourd), on fait rétrograder la dissociation ; cette rétrogradation est quelquefois telle que le métal lourd se masque vis-à-vis de certains réactifs. Des sels doubles, situés au voisinage des complexes imparfaits, peuvent ainsi être mis en évidence (1).

Mais très généralement, la chimie des réactifs perd ses droits dans ce domaine ; les moindres renseignements ne peuvent être obtenus que par des méthodes physico-chimiques. Actuellement, les indications certaines sont rares ; on ignore presque toujours où vient se placer un sel double. La réponse aux questions posées ci-dessus ne pourra venir qu'après de nombreuses études portant sur un grand nombre de sels doubles. Notre travail apporte une modestre contribution à cette question.

Toutes les propriétés mesurables des solutions peuvent être utilisées. Nous avons adopté le point de congélation commençante (Méthode cryoscopique). Cette méthode, utilisée systématiquement par E. Cornec (2) pour l'étude des réactions complètes, a été, à la suite d'une étude théorique de E. Cornec et G. Urbain (3), étendue à l'étude des réactions équilibrées. La méthode permet de suivre pas à pas l'action mutuelle de deux solutions salines ; elle fait assister à la formation des sels doubles au sein des solutions. Elle a été appliquée à l'étude des halogénures doubles de cadmium (4).

---

(1) Pour diverses raisons, en particulier celle ci-dessus, on étend parfois la zône des complexes imparfaits au détriment de celle des sels doubles définis comme nous l'avons vu. Voir le cas du cuivre dans Urbain et Sénéchal : *Introduction à la Chimie des Complexes*, 3e partie, chapitre IV.

(2) E. Cornec. — *Ann. Chim. Phys.*, 1re part., 8e série, t. 29, p. 490-540, 1913.

(3) E. Cornec et G. Urbain. — *C. R.*, t. 158, p. 1118, 1914 et *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. 25, p. 131, 1919.

(4) E. Cornec et G. Urbain. — *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. 25, p. 137-215-219, 1919.

Nous avons poursuivi cette étude. Utilisant nos données expérimentales, nous exposerons la méthode d'une manière aussi concrète que possible. Nous la discuterons sur un point particulier. Nous examinerons ensuite des sels doubles de magnésium, des sels doubles de zinc et enfin quelques sulfates doubles de la série magnésienne.

Une étude du domaine de l'eau dans les systèmes ternaires : cas de non réaction, cas de réaction limitée, cas de réaction totale, complète ce travail.

Pour faciliter la lecture, nous avons rejeté à la fin quelques indications techniques.

Ce travail, inspiré par M. Cornec, a été effectué dans son laboratoire, où j'ai trouvé l'affectueuse camaraderie de MM. Fauque, Préparateur, et Groh, Chef de travaux. Je tiens à exprimer au maître, qui fut aussi un ami, mes remerciements les plus sincères pour l'accueil cordial qu'il m'a réservé et pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu me témoigner au cours de ces recherches.

M. le Doyen P.-Th Muller m'a accordé depuis longtemps en toutes circonstances — pendant mes années d'études et les années de guerre — une sympathie précieuse. Qu'il reçoive ici l'expression de ma gratitude et de mon attachement.

CHAPITRE PREMIER

Réaction entre $CdCl^2$ et NH^4Cl en solution aqueuse

Préparons deux solutions, l'une de chlorure de cadmium, l'autre de chlorure d'ammonium de même titre moléculaire (par exemple 2 molécules-grammes au litre) et déterminons leurs abaissements cryoscopiques (c'est-à-dire la différence entre la température de congélation de l'eau et la température de congélation commençante de ces solutions).

L'expérience donne 4°96 pour le chlorure de cadmium et 7°42 pour le chlorure d'ammonium. Mélangeons ces deux solutions à volumes égaux et déterminons l'abaissement cryoscopique de la solution bisaline. Nous savons, depuis les travaux de Raoult, que le nouvel abaissement doit être peu éloigné de la demi-somme des abaissements des solutions initiales, soit $\frac{4.96+7.42}{2}=6°19$ s'il ne se produit aucune réaction entre les deux solutions.

L'expérience donne 4°89 au lieu de 6°19. Cette différence énorme est due à ce que $CdCl^2$ et NH^4Cl se combinent par simple mélange de leurs solutions aqueuses ; par suite de la combinaison le nombre de molécules diminue, donc l'abaissement cryoscopique.

Il reste à savoir si la réaction entre $CdCl^2$ et NH^4Cl est complète ou au contraire si elle est limitée par la réaction inverse et quel est le composé qui prend naissance dans les solutions.

A l'aide des deux solutions initiales nous préparons une série de mélanges en proportions variables. Une solution quelconque est faite en ajoutant x cc. de la solution de NH^4Cl à 100—x cc. de la solution de $CdCl^2$. La composition de la solution est caractérisée par la valeur de x ; elle peut varier de zéro à 100. On détermine l'abaissement cryoscopique de chaque solution. Les résultats sont traduits graphiquement en portant la composition en abscisse et l'abaissement cryoscopique en ordonnée. A chaque détermination expérimentale correspond un point ; on réunit tous les points par une courbe. On a une *courbe abaissement-composition.*

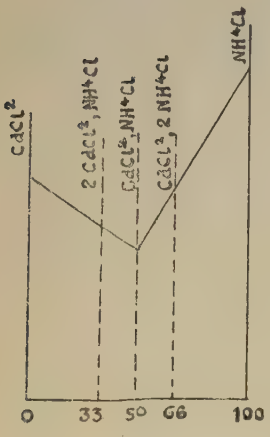


Fig. 1.

Si la réaction entre $CdCl^2$ et NH^4Cl est une réaction complète, on sait, d'après de nombreux cas étudiés par Cornec, que la courbe abaissement-composition sera une courbe en V dont les deux branches sont à peu près rectilignes. La pointe du V indiquera la nature du composé qui s'est formé ; si elle correspond à l'abscisse 50, le composé est $CdCl^2$, NH^4Cl. Il serait $CdCl^2$, 2 NHCl pour une abscisse 66, 2 $CdCl^2$, NH^4Cl pour une abscisse 33, etc..... (fig. 1).

L'expérience donne une courbe abaissement-composition formée d'une seule branche (fig. 2), aucune discontinuité n'apparaît ; la réaction entre $CdCl^2$ et NH^4Cl est une réaction limitée par la réaction inverse. La courbe présente un minimum pour une valeur de x voisine de 25. Ce minimum indique-t-il le composé qui s'est formé, en l'espèce un composé 3 $CdCl^2$, NH^4Cl ? Si oui, on doit retrouver ce minimum pour la même abscisse 25 en faisant des mesures sur une nouvelle gamme de solutions préparées à partir de solutions mères de concentrations différentes.

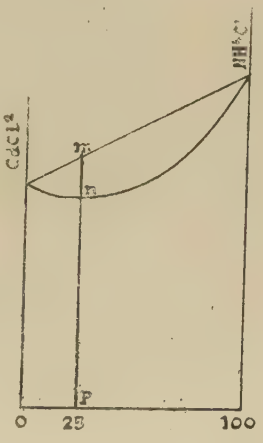


Fig. 2.

Dans l'exemple considéré ci-dessus, le titre commun aux solutions de $CdCl^2$ et de NH^4Cl était de 2 mol. gr. au litre ; nous avons fait ensuite des séries de mesures avec des solutions à :

0,5 1 1,5 2,4 2,8 et 3,2 mol. g. au litre.

Pour 3,2 mol. g., les mesures ont été impossibles dans une région assez large ,car les solutions correspondantes donnaient au refroidissement un dépôt salin avant de donner un dépôt de glace. Etant donné cela, on n'a pas étudié de solutions plus concentrées.

Les valeurs de l'abaissement cryoscopique obtenues pour les diverses solutions sont rassemblées dans le tableau I ; à l'aide de ces valeurs, on a construit les courbes de la figure 3.

TABLEAU I

Abaissement cryoscopique pour le couple $CdCl^2$-NH^4Cl.

	Composition x	0,5 mol.	1 mol.	1,5 mol.	2 mol.	2,4 mol.	2,8 mol.	3,2 mol.
$CdCl^2$	0	1°46	2°59	3°74	4°96	6°05	7°34	8°87
	11,1	1,47	2,58	3,69	4,77	5,70	6,70	7,87
	20,0	1,47	2,59	3,66	4,66	5,53	6,43	7,39
	27,2	1,48	2,62	3,67	4,64	5,45	6,30	7,14
	33,3	1,49	2,65	3,70	4,66	5,44	6,24	7,05
	38,4	1,51	2,68	3,74	4,70	5,44	6,21	7,02
	42,8	1,52	2,70	3,78	4,75	5,50	6,22	7,03
	46,6	1,53	2,73	3,83	4,83	5,58	6,28	»
	50,0	1,53	2,75	3,87	4,89	5,65	6,37	»
	53,3	1,54	2,78	3,93	4,95	5,75	6,49	»
	57,1	1,55	2,81	4,01	5,06	5,88	6,66	»
	61,5	1,57	2,87	4,10	5,20	6,07	6,87	»
	66,6	1,58	2,93	4,22	5,39	6,32	7,17	»
	72,7	1,60	3,02	4,37	5,64	6,68	7,57	8,53
	80,0	1,63	3,14	4,58	6,04	7,16	8,24	9,34
	88,8	1,67	3,28	4,89	6,66	7,86	9,22	10,54
NH^4Cl	100,0	1,72	3,48	5,34	7,42	9,07	10,73	12,42

Thermomètre au 1/20e.

La courbure est d'autant plus accentuée que la concentration est plus forte ; la réaction de formation de sel double devient de plus en plus nette à mesure que la concentration croît.

Pour 0,5 mol. g., la courbe abaissement-composition ne présente pas de minimum. Il apparaît dans la courbe de 1 mol. g. puis, à mesure que la concentration augmente, nous le voyons se déplacer très notablement vers la droite. Il n'indique donc pas le sel double qui se forme par mélange des solutions.

Nous allons maintenant, à l'aide des courbes abaissement-composition, tracer des courbes écart-composition.

Reprenons la figure 2 et considérons par exemple la solution $x = 20$. L'abaissement cryoscopique observé pour cette solution est np. Si le chlorure de cadmium et le chlorure d'ammonium ne réagissaient point en solution, l'abaissement serait sensiblement égal à mp. La différence entre l'abaissement calculé mp

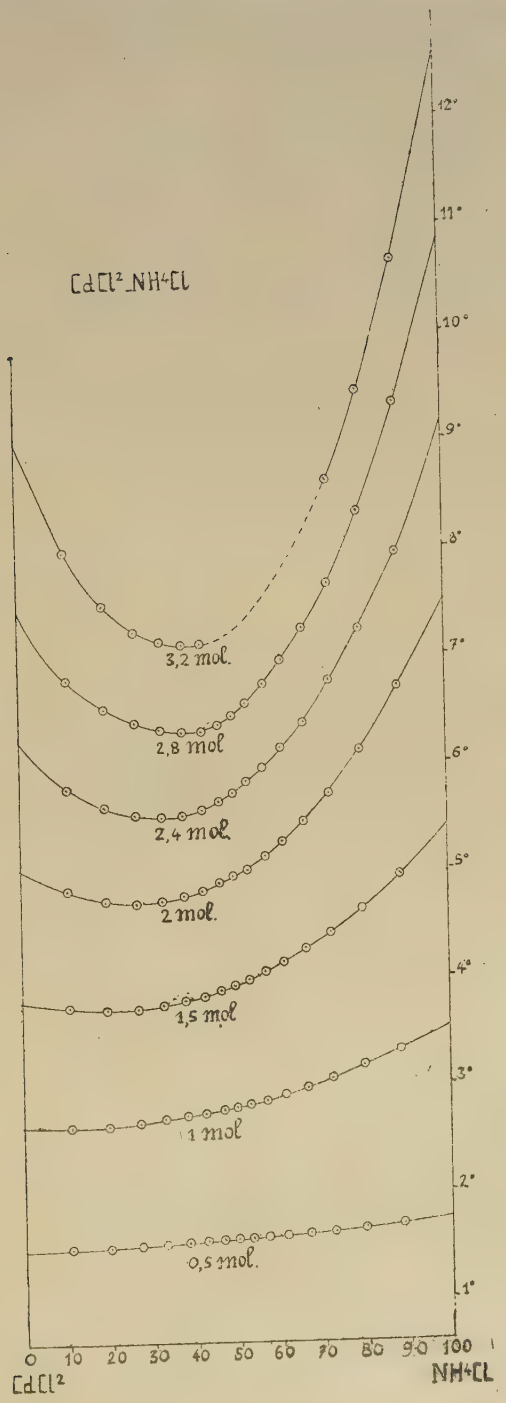

CdCl²-NH⁴Cl
12°
11°
10°
9°
8°
7°
6°
5°
4°
3°
2°
1°
3,2 mol.
2,8 mol
2,4 mol.
2 mol.
1,5 mol
1 mol
0,5 mol.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
CdCl²
NH⁴Cl

Fig. 3.

et l'abaissement observé np est représenté par mn. C'est ce que nous appelons l'*écart cryoscopique*.

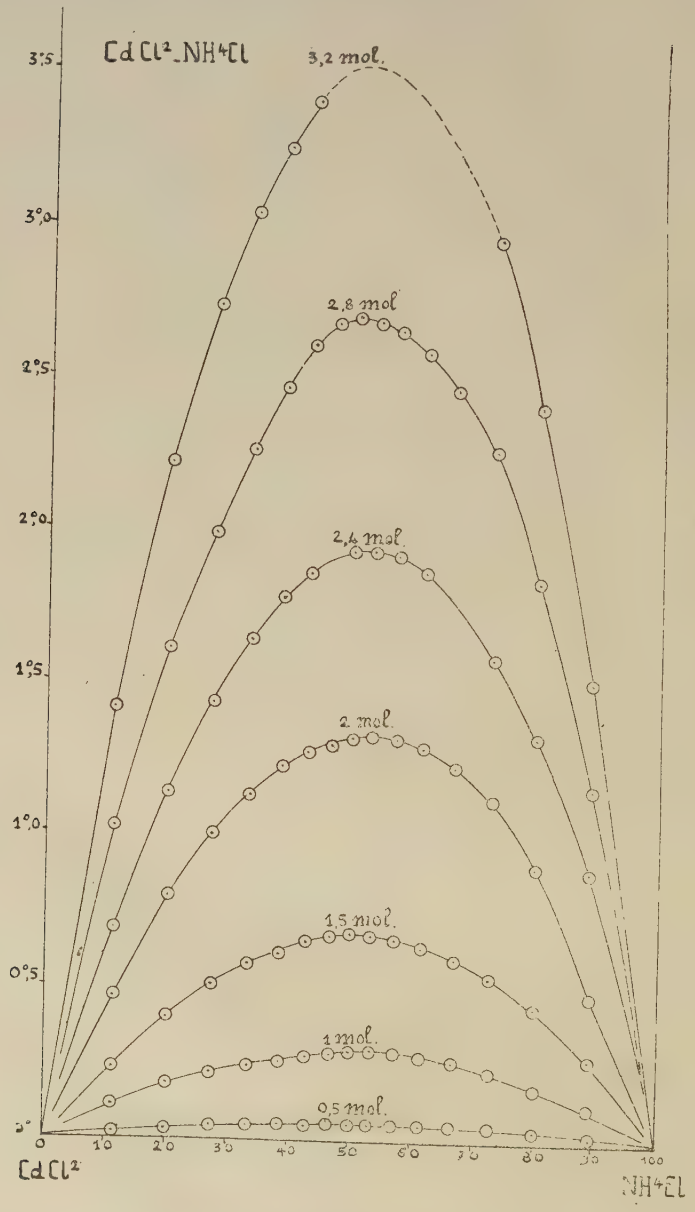


Fig. 4.

L'écart cryoscopique peut se mesurer sur la courbe abaissement-composition ; pratiquement on le calcule en appliquant

la règle des mélanges. Par exemple : la solution x=20 est faite en mélangeant 20 cc. d'une solution de NH^4Cl à 2 mol. g. par litre ; les abaissements de ces solutions sont respectivement 7°42 et 4°96.

On a : $mp = \frac{(20.\ 7{,}42) + (80.\ 4{,}96)}{100} = 5°452$

L'expérience donne np=4°66 ; donc mn=5°452—4°66 soit 0°792, pratiquement 0°79 puisque ces mesures ont été faites avec un thermomètre divisé en 1/20 de degré sur lequel on appréciait facilement le 1/100, très péniblement le 1/200. Les écarts cryoscopiques calculés pour toutes les solutions sont rassemblés dans le tableau II. A l'aide de ces valeurs, on a construit les courbes écart cryoscopique-composition de la figure 4.

TABLEAU II

Ecarts cryoscopiques pour le couple $CdCl^2$-NH^4Cl

	Composition x	0,5 mol.	1 mol.	1,5 mol.	2 mol.	2,4 mol.	2,8 mol.	3,2 mol.
$CdCl^2$	0	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°
	11,1	0,01	0,11	0,23	0,47	0,68	1,01	1,40
	20,0	0,03	0,18	0,40	0,79	1,12	1,58	2,19
	27,2	0,04	0,22	0,51	0,99	1,42	1,96	2,70
	33,3	0,05	0,24	0,58	1,12	1,62	2,22	3,00
	38,4	0,04	0,26	0,61	1,20	1,77	2,43	3,22
	42,8	0,04	0,27	0,65	1,26	1,85	2,57	3,37
	46,6	0,05	0,28	0,65	1,28	1,88	2,64	»
	50,0	0,05	0,29	0,66	1,30	1,90	2,66	»
	53,3	0,05	0,29	0,66	1,32	1,91	2,66	»
	57,1	0,05	0,29	0,64	1,31	1,89	2,62	»
	61,5	0,05	0,27	0,62	1,27	1,84	2,55	»
	66,6	0,05	0,26	0,58	1,20	1,73	2,43	»
	72,7	0,04	0,22	0,53	1,10	1,57	2,23	2,92
	80,0	0,04	0,17	0,44	0,88	1,30	1,81	2,37
	88,8	0,02	0,11	0,27	0,48	0,87	1,14	1,49
NH^4Cl	100,0	0	0	0	0	0	0	0

Thermomètre au 1/20e.

On voit immédiatement que toutes ces courbes présentent un maximum pour x=50, c'est-à-dire pour les solutions qui renferment une molécule de $CdCl^2$ pour une molécule de NH^4Cl, et ceci quelle que soit la concentration. L'existence en solution d'un sel double $CdCl^2$, NH^4Cl, est mise en évidence (1) ; il se

(1) $CdCl^2$, NH^4Cl est connu à l'état solide. On connaît aussi $CdCl^2$, $4\,NH^4Cl$; mais seul le sel $CdCl^2$, NH^4Cl trouvé par cryoscopie est recristallisable dans l'eau. (RIMBACH, *D. Ch. G.*, t. 35, p. 1298).

forme par simple mélange des solutions des sels simples d'après la réaction limitée :

$$CdCl^2 + NH^4Cl \rightleftharpoons CdCl^2, NH^4Cl$$

On remarquera sur les courbes que l'écart maximum croît beaucoup plus rapidement que la concentration ; quand la concentration augmente, l'équilibre se déplace évidemment de gauche à droite. On voit nettement l'intérêt qu'il y a dans ce genre de recherches à travailler avec des solutions concentrées.

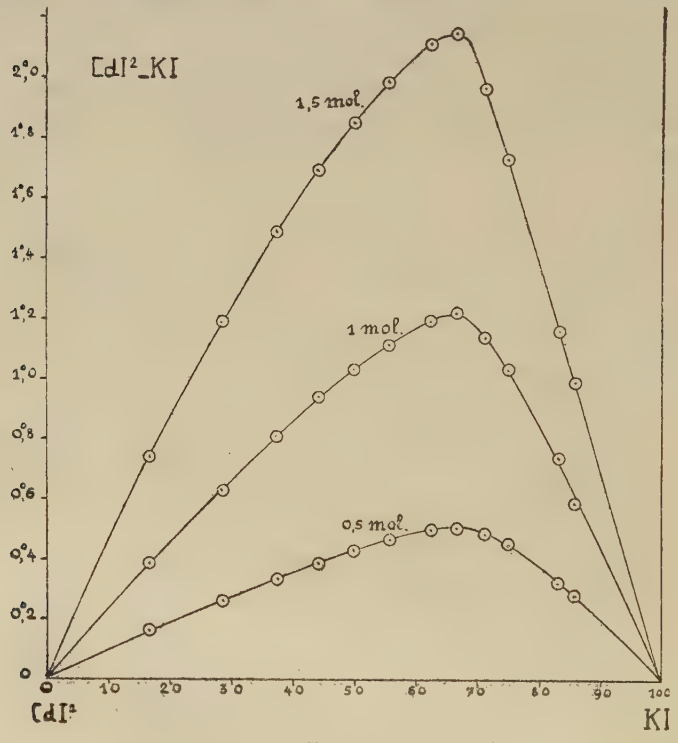


Fig. 5.

La comparaison des courbes, abaissement-composition (fig. 3) et des courbes écart-composition (fig. 4) montre, d'une manière frappante, comment un changement de variable peut permettre l'interprétation des courbes expérimentales.

Remarque. — Dans le cas où le sel double qui se forme est d'un type plus compliqué que celui que nous avons vu, il se trouve indiqué de la même façon. Nous reproduisons ici (1) trois courbes écart-composition relatives au couple CdI^2—KI (fig. 5) ; le composé CdI^2, 2KI est mis en évidence.

(1) E. Cornec et G. Urbain. — *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. 25, p. 138

Nous venons d'exposer la méthode d'un point de vue expérimental. La théorie a précédé (1). Nous ne la reproduirons pas ici ; indiquons-en seulement l'essentiel.

Dans le cas d'une réaction complète, l'expérience montre qu'il y a tout le long de la courbe cryoscopique une proportionnalité très approchée entre l'écart cryoscopique et la concentration du composé qui se forme. Il est logique de supposer que la même proportionnalité se retrouve, au moins approximativement, dans le cas des réactions limitées telles que les réactions de formation de sels doubles. L'écart cryoscopique passera alors par un maximum en même temps que la concentration du sel double formé.

Si l'on fait l'hypothèse que ces réactions sont régies par la loi d'action des masses, il est possible de calculer comment varie la concentration du sel double en fonction de la composition. Le calcul montre en particulier que cette concentration est maximum quel que soit le titre des solutions initiales, pour la solution qui, abstraction faite de l'eau, a la même composition que le sel double. *Ceci dans le cas, mais seulement dans le cas où les deux solutions initiales sont équimoléculaires.*

La même chose aura lieu, pour l'écart cryoscopique, dans la mesure où les approximations et les hypothèses faites sont exactes.

Nous avons travaillé dans les conditions indiquées par la théorie ; les résultats obtenus s'accordent remarquablement avec elle.

CHAPITRE II

Sur l'écart cryoscopique

La méthode cryoscopique de recherches des sels doubles en solution que nous avons exposée dans le chapitre précédent revient à l'interprétation des courbes écart cryoscopique-composition.

L'écart cryoscopique est la différence entre l'abaissement calculé dans l'hypothèse de non réaction et l'abaissement observé.

---

(1) E. Cornec et G. Urbain. — *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. 25, p. 133.

L' « abaissement calculé » peut, comme nous l'avons vu, se déterminer graphiquement ou mieux se calculer par la règle des mélanges, ce qui revient à dire : si Δ_1 et Δ_2 sont les abaissements de deux solutions l'une d'un sel S_1, l'autre d'un sel S_2, l'abaissement d'une solution obtenue en mélangeant des volumes v_1 et v_2 de ces deux solutions sera $\frac{\Delta_1 v_1 + \Delta_2 v_2}{v_1 + v_2}$ s'il ne se produit aucune réaction entre les deux sels.

Mais on pourrait dire tout aussi naturellement : S'il n'y a pas de réaction, l'abaissement d'une solution renfermant deux sels sera égale à la somme des abaissements que chaque sel produirait s'il occupait à lui seul tout le volume.

On a donc deux façons de déterminer l'abaissement qui correspondrait à l'hypothèse de non réaction, d'où deux manières de compter l'écart cryoscopique.

Nous avons voulu examiner les choses d'un peu près, voir s'il était possible de trouver des raisons permettant le choix entre ces deux manières de faire.

A la première méthode, nous ferons correspondre des abaissements calculés (A), des écarts (A), des courbes écart (A)-composition. Des abaissements calculés (B), des écarts (B), des courbes écart (B)-composition correspondront à la seconde méthode.

Les deux méthodes se confondent dans le cas où les abaissements cryoscopiques de chacun des deux sels considérés sont proportionnels à la concentration. Cette proportionnalité n'est jamais absolue ; souvent elle n'est que très grossière, c'est le cas pour l'iodure de cadmium et les iodures alcalino-terreux. On peut dire *a priori* qu'on trouvera, en étudiant les couples formés par ces corps, des différences notables entre les écarts A et les écarts B.

Couple Iodure de Cadmium — Iodure de Strontium.

Nous avons étudié les mélanges en proportions variables de deux solutions, l'une d'iodure de cadmium, l'autre d'iodure de strontium ; la concentration était de 0,7 mol. g. pour les deux solutions.

Pour fixer les idées, nous indiquerons les mesures et les calculs faits dans un cas, par exemple pour la solution $x = 60$, c'est-à-dire la solution faite en mélangeant 60 cc. de la solution de SrI^2 et 40 cc. de la solution de CdI^2.

L'expérience donne pour cette solution un abaissement de

2°080. Les deux solutions mères donnant des abaissements de 1°570 (CdI^2) et 4°292 (SrI^2), l'abaissement calculé A est :

$$\frac{(40.\ 1{,}570)+(60.\ 4{,}292)}{100}=3°203.$$

l'écart A est 3°203—2°080=1°123.

Pour obtenir 100 cc. de la solution x=60, on a utilisé 60 cc. de la solution initiale de SrI^2. On reprend 60 cc. de cette dernière solution, on étend à 100 cc., on cryoscope : on trouve un abaissement de 2°280. Nous dirons que la part de SrI^2 est de 2°280.

Pour 100 cc. de la solution x=60, on a utilisé 40 cc. de la solution initiale de CdI^2 ; on reprend 40 cc., on étend à 100, on cryoscope, on trouve 0°580 comme part de CdI^2.

L'abaissement calculé (B) est 2°080+0°580=2°860.

L'écart (B) est 2°860—2°080=0°780.

Pour chaque solution on a fait de même, les résultats sont indiqués dans le tableau III. Pour une composition x=60, on rencontre successivement sur l'horizontale les valeurs données plus haut pour l'abaissement observé, l'abaissement calculé (A), l'écart (A), puis la part de CdI^2, celle de SrI^2, l'abaissement calculé (B) et enfin l'écart (B).

TABLEAU III

Couple CdI^2-SrI^2 (0,7 mol. g. au litre)

	Composition x	Abaissements	Abaissements calculés A	Ecarts A	Part de CdI^2	Part de SrI^2	Abaissements calculés B	Ecarts B
CdI^2	0	1°570	1°570	0°	1°570	0°	1°570	0°
	14,3	1,532	1,958	0,426	1,320	0,490	1,810	0,278
	25,0	1,514	2,250	0,736	1,130	0,870	2,000	0,486
	33,3	1,505	2,482	0,977	1,000	1,200	2,200	0,695
	40,0	1,518	2,658	1,140	0,890	1,450	2,340	0,822
	45,5	1,559	2,807	1,248	0,800	1,680	2,480	0,921
	50,0	1,654	2,931	1,277	0,730	1,850	2,580	0,926
	54,5	1,818	3,054	1,236	0,665	2,040	2,705	0,887
	60,0	2,080	3,203	1,123	0,580	2,280	2,860	0,780
	66,6	2,422	3,384	0,962	0,490	2,590	3,080	0,658
	75,0	2,873	3,611	0,738	0,380	2,980	3,360	0,487
	85,7	3,493	3,903	0,410	0,230	3,540	3,770	0,277
SrI^2	100,0	4,292	4,292	0	0	4,292	4,292	0

Thermomètre au 1/100e.

A l'aide de ces valeurs, on a construit les courbes de la figure 6 : courbe des abaissements vrais, courbes des écarts A et des écarts B et sous l'indication CdI^2 - H^2O et SrI^2 - H^2O les courbes indiquant les parts respectives de CdI^2 et de SrI^2 dans l'abaissement calculé B.

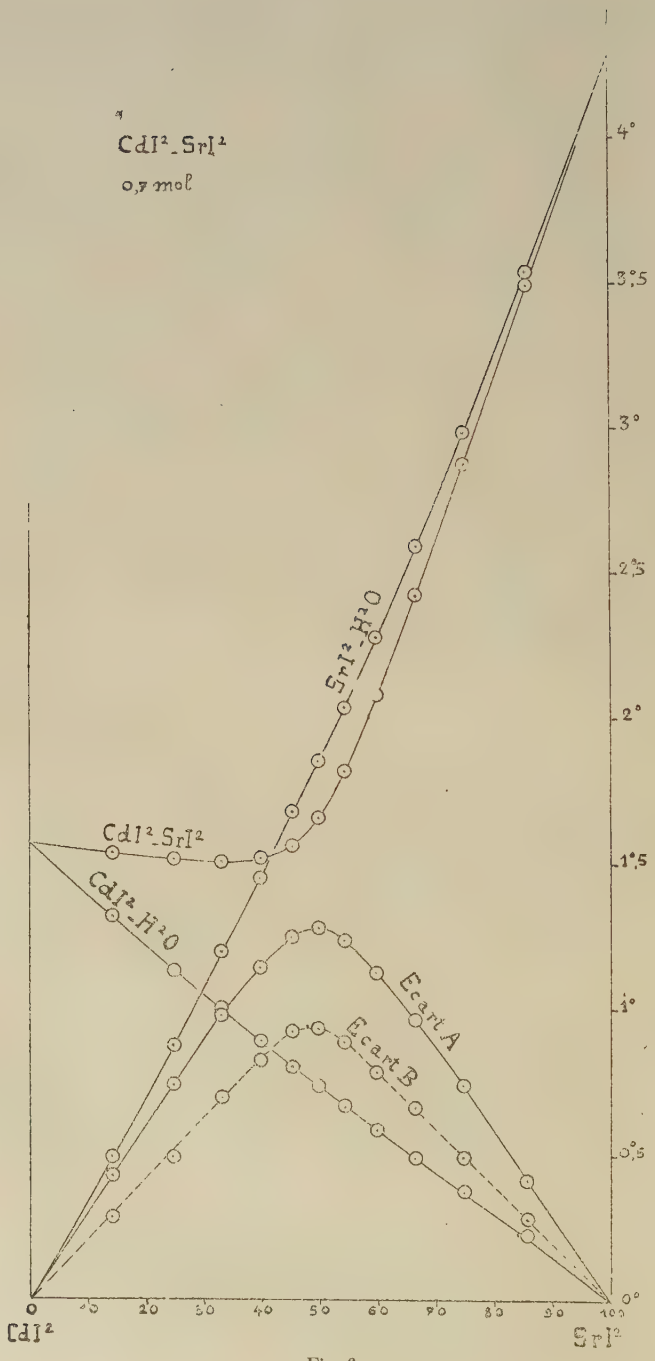

CdI²-SrI²
0,7 mol
4°
3°,5
3°
2°,5
2°
1°,5
1°
0°,5
0°
SrI²-H²O
CdI²-SrI²
CdI²-H²O
Ecart A
Ecart B
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
CdI²
SrI²

Fig. 6.

L'écart A passe par un maximum pour x=50 ; la courbe indique de la façon la plus nette l'existence en solution du composé CdI^2, SrI^2.

L'examen de la courbe des écarts B conduit à la même conclusion car l'écart est lui aussi maximum pour x=50.

Le phénomène apparaît moins net si l'on considère l'écart B (l'écart B maximum n'est seulement que les 3/4 de l'écart A maximum), mais il n'y a là rien qui permette de rejeter l'une ou l'autre des méthodes.

On remarquera incidemment que la majeure partie de la courbe abaissement-composition se trouve au-dessous de la courbe $SrI^2 - H^2O$. Pour toutes les solutions correspondant à cette partie de la courbe, l'abaissement observé est plus petit que celui que produirait à lui seul le SrI^2 qu'elles renferment ; en d'autres termes, si l'on suppose que l'on a d'abord dissous SrI^2, on voit le point de congélation *s'élever* quand on ajoute CdI^2. Il serait difficile de ne pas admettre que le CdI^2 ajouté se combine à SrI^2.

Couple CdI^2-BaI^2 et couple CdI^2-CaI^2.

Ces deux couples ont été étudiés à la même concentration que le couple précédent, c'est-à-dire 0,7 mol. g. au litre.

Les valeurs numériques se trouvent respectivement dans les tableaux IV et V ; ces valeurs permettent de construire les courbes. Nous donnons simplement les courbes des écarts A et des écarts B dans les figures 7 (CdI^2-BaI^2) et 8 (CdI^2-CaI^2).

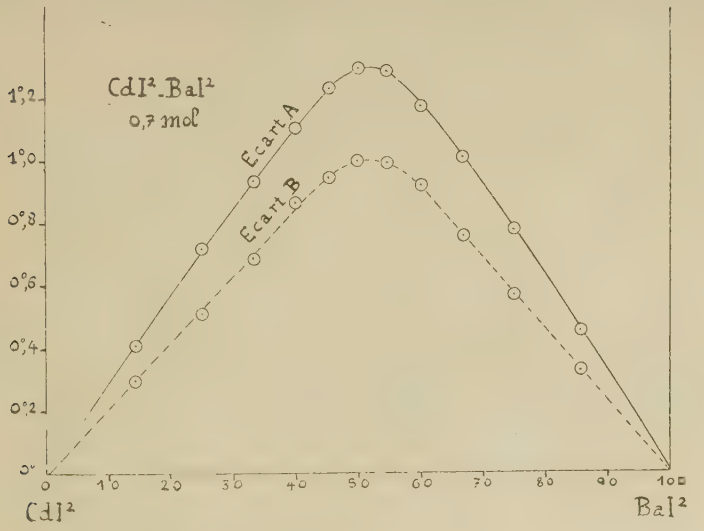


Fig. 7.

L'existence en solution de composés CdI^2, BaI^2 et CdI^2, CaI^2 est mise en évidence. (Les maxima, qui avaient lieu exactement pour x = 50 dans le cas du Sr, sont très légèrement décalés vers la droite.)

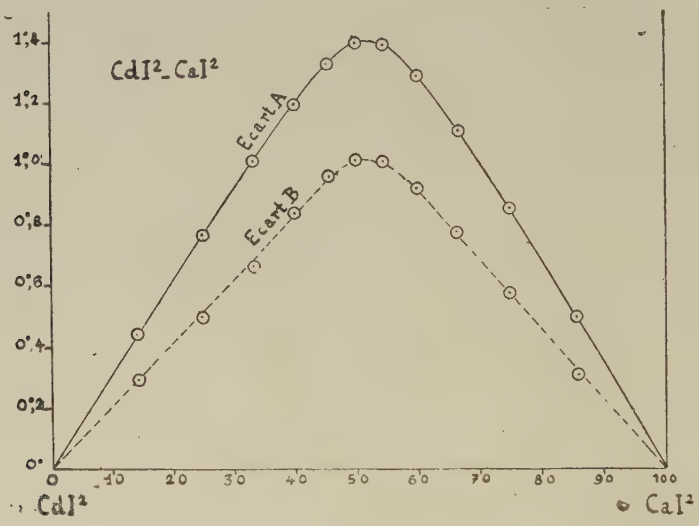


Fig. 8.

L'analogie entre les trois couples est étroite ; les valeurs numériques sont du même ordre.

TABLEAU IV

Couple CdI^2-BaI^2 (0,7 mol. g. au litre)

	Composition x	Abaissements	Abaissements calculés A	Ecarts A	Part de CdI^2	Part de BaI^2	Abaissements calculés B	Ecarts B
CdI^2	0	1°570	1°570	0°	1°570	0°	1°570	0°
	14,3	1,520	1,938	0,418	1,320	0,500	1,820	0,300
	25,0	1,488	2,214	0,726	1,130	0,870	2,000	0,512
	33,3	1,489	2,426	0,937	1,000	1,170	2,170	0,681
	40,0	1,491	2,600	1,109	0,890	1,480	2,370	0,879
	45,5	1,502	2,741	1,239	0,800	1,642	2,442	0,940
	50,0	1,556	2,857	1,301	0,730	1,830	2,560	1,004
	54,5	1,679	2,973	1,294	0.665	2,018	2,683	1,004
	60,0	1,935	3,115	1,180	0,580	2.270	2,850	0,915
	66,6	2,272	3,283	1,011	0.490	2,538	3,028	0,756
	75,0	2,718	3,501	0,783	0,380	2.910	3,290	0.572
	85,7	3,322	3,776	0,454	0,230	3,420	3,650	0,328
BaI^2	100,0	4,145	4,145	0	0	4,145	4,145	0

Thermomètre au 1/100°.

TABLEAU V

Couple CdI^2-CaI^2 (0,7 mol. g. au litre)

	Composition x	Abaissements	Abaissements calculés A	Ecarts A	Part de CdI^2	Part de CaI^2	Abaissements calculés B	Ecarts B
CdI^2	0	1°570	1°570	0°	1°570	0°	1°570	0°
	14,3	1,530	1,982	0,452	1,320	0,504	1,824	0,294
	25,0	1,520	2,291	0,771	1,130	0,889	2,019	0,499
	33,3	1,517	2,529	1,012	1,000	1,168	2,168	0,651
	40,0	1,527	2,724	1,197	0,890	1,471	2,361	0,834
	45,5	1,550	2,882	1,332	0,800	1,702	2,502	0,952
	50,0	1,614	3,012	1,398	0,730	1,895	2,625	1,011
	54,5	1,752	3,142	1,390	0,665	2,104	2,769	1,017
	60,0	2,013	3,302	1,289	0,580	2,351	2,931	0,918
	66,6	2,389	3,490	1,101	0,490	2,671	3,161	0,772
	75,0	2,888	3,733	0,845	0,380	3,082	3,462	0,574
	85,7	3,551	4,042	0,491	0,230	3,630	3,860	0,309
CaI^2	100,0	4,455	4,455	0	0	4,455	4,455	0

Thermomètre au 1/100e.

Couple CaI^2-BaI^2

On ne connaît à l'état solide aucun sel double de CaI^2 avec BaI^2 ; ces deux sels sont très voisins à tous les points de vue ; ils sont vraisemblablement isomorphes. Il est extrêmement probable qu'il ne se produit pas la moindre réaction par mélange de leurs solutions.

Les abaissements cryoscopiques calculés dans l'hypothèse de non réaction doivent donc se confondre ici avec les abaissements observés ou au moins s'en écarter assez peu ; autrement dit, les écarts cryoscopiques doivent être nuls ou très faibles. Ceci doit être vrai quel que soit le procédé de calcul adopté : A ou B.

L'étude a porté sur les mélanges des deux solutions : CaI^2 à 0,7 mol. g. au litre et BaI^2 à 0,7 mol. g. au litre.

TABLEAU VI

Couple CaI^2-BaI^2 (0,7 mol. g. au litre)

	Compositions x	Abaissements	Abaissements calculés A	Ecarts A	Part de CaI^2	Part de BaI^2	Abaissements calculés B	Ecarts B
CaI^2	0	4°440	4°440	0°	4°440	0°	4°440	0°
	14,3	4,390	4,398	0,008	3,630	0,500	4,130	—0,260
	25,0	4,360	4,367	0,007	3,082	0,870	3,952	—0,408
	40,0	4,317	4,324	0,007	2,351	1,480	3,831	—0,486
	50,0	4,282	4,295	0,013	1,895	1,830	3,725	—0,557
	60,0	4,257	4,266	0,009	1,471	2,270	3,741	—0,516
	75,0	4,219	4,222	0,003	0,889	2,910	3,799	—0,420
	85,7	4,190	4,191	0,001	0,504	3,420	3,924	—0,266
BaI^2	100,0	4,150	4,150	0	0	4,150	4,150	0

Les écarts A sont toujours remarquablement faibles, l'écart maximum est de 0°013, soit trois millièmes de l'abaissement observé.

Au contraire, les écarts B sont très notables ; l'écart maximum est de 0°564 pour une valeur de x voisine de 50. De plus les écarts B sont négatifs, c'est-à-dire que les abaissements observés sont plus grands que les abaissements calculés, ce qui est vraiment absurde (voir tableau VI et figure 9).

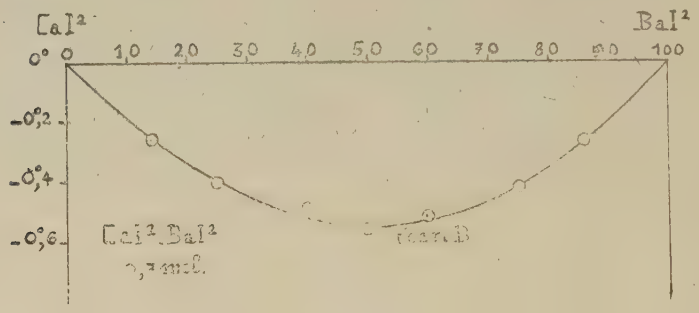


Fig. 9.

Nous abandonnerons définitivement la méthode B. Elle conduit à des résultats absurdes dans le cas de non réaction ; les résultats qu'elle fournirait dans le cas des réactions limitées ne pourraient être que suspects.

Si nous la conservions, nous serions conduits à d'étranges conclusions. Par exemple : prenons une solution quelconque, divisons-là en deux, puis faisons des mélanges en proportions variables de ces deux solutions identiques. Il ne se produit évidemment aucune réaction et nous pouvons calculer l'abaissement par la règle B ; nous trouvons que cet abaissement doit être variable suivant les proportions du mélange ! Si nous sommes partis d'une solution de SrI^2 à 0,7 mol. g., il doit varier de 4°29 à 3°70 !

La cryoscopie montre l'existence en solution des sels doubles CdI^2, BaI^2 ; CdI^2, SrI^2 ; CdI^2, CaI^2. Aux deux premiers correspondent les hydrates CdI^2, BaI^2, 5 H^2O et CdI^2, SrI^2, 8 H^2O, connus à l'état solide (1).

Si l'on compare les mesures faites sur les trois couples, on voit que les abaissements des sels simples et les écarts sont

(1) Croft. — *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 68, p. 399, 1856.

très voisins. La réaction qui se produit en solution entre le CdI^2 et un iodure alcalino-terreux est pratiquement indépendante de la nature du métal alcalino-terreux. Le sel de Ca, inconnu à l'état solide, se forme en solution sensiblement dans les mêmes proportions que les sels de Sr et de Ba.

Ces sels alcalino-terreux correspondent aux sels alcalins CdI^2, 2 KI ; CdI^2, 2 NaI ; CdI^2, 2 NH^4I, précédemment reconnus en solution (1).

Les uns et les autres dérivent de l'acide CdI^2, 2 HI, inconnu à l'état solide, mais très nettement caractérisé en solution (2).

CHAPITRE III

Evaluation de la dissociation d'un sel double en sels simples

Nous avons fait divers essais pour évaluer la dissociation d'un sel double en sels simples. Nous indiquerons deux procédés que nous exposerons sur des exemples.

I

Considérons la courbe abaissement-composition du couple $CdCl^2$-NH^4Cl pour 1,5 mol. g. (courbe a. n. f. b.) (fig. 10).

S'il n'y avait pas de réaction, cette courbe se confondrait sensiblement avec la droite a d b. Pour toutes les solutions, l'écart cryoscopique et la concentration du sel double seraient nuls.

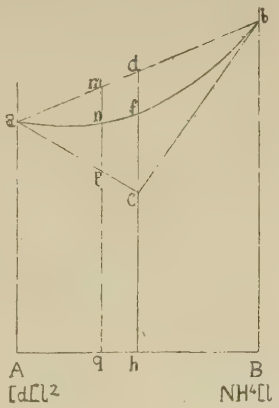


Fig. 10.

---

(1) E. Cornec et G. Urbain. — *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. 25, p. 140, 1919.

(2) E. Cornec et G. Urbain. — *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. 25, p. 140, 1919.

Si la réaction était complète, la courbe se réduirait pratiquement à deux droites a c et c b. Pour une solution quelconque, l'écart cryoscopique mp est proportionnel au nombre de molécules de $CdCl^2$, NH^4Cl qui se sont formées.

Il est logique d'admettre qu'il en est de même dans le cas d'une réaction limitée puisque la théorie montre que l'écart cryoscopique doit être alors maximum pour x = 50 et que l'expérience montre qu'il en est bien ainsi.

Si on l'admet, d f mesure le nombre de molécules de $CdCl^2$, NH^4Cl qui se forment dans la solution x = 50 et d c mesure le nombre de molécules qui se formeraient si la réaction était complète. $1 - \frac{df}{dc}$ est le coefficient de dissociation α du sel double en sels simples. $100.\frac{df}{dc}$ représente, pour un total de 100 molécules de $CdCl^2$, NH^4Cl, le nombre des molécules qui après dissolution subsistent à l'état de sel double.

Reste à fixer la position du point c.

h c est l'abaissement que produirait $\frac{1,5}{2}$ mol. g. de $CdCl^2$, NH^4Cl en solution dans un litre si ce sel double ne subissait pas la moindre décomposition en sels simples. Ce serait alors un complexe parfait et l'on ne voit pas que sa constitution puisse, à des molécules d'eau près, être autre que $[CdCl^3]\,NH^4$.

Raoult a trouvé que l'abaissement moléculaire moyen des sels neutres ne renfermant dans leur molécule qu'un atome de métal alcalin ou un groupement tel que NH^4 est de 3,5.

En adoptant cette valeur $hc = \frac{1,5}{2}\,3,5 = 2°62$.

L'expérience ayant donné hd = 4°53 et hf = 3°87, on a :

$$df = hd - hf = 4°53 - 3°87 = 0°66.$$
$$dc = hd - hc = 4°53 - 2°62 = 1°91.$$

$$100.\frac{df}{dc} = 100\,\frac{0,66}{1,91} = 34.$$

C'est-à-dire que si l'on met en solution 0,75 mol. g. de $CdCl^2$, NH^4Cl dans un litre, il y a, sur 100 molécules, 34 qui subsistent à l'état de sel double, les 66 autres donnent 66 molécules de $CdCl^2$ et 66 molécules de NH^4Cl.

Le calcul fait pour toutes les solutions étudiées donne :

Titre commun aux solutions mères :						
0,5	1	1,5	2	2,4	2,8	3,2 mol. g.
Nombre de mol. % non décomposables en sels simples 100 (1— α) :						
7,5	22	34	48	56	64	68

Remarque. — On ferait le calcul d'une manière analogue dans le cas d'un sel double d'un type plus compliqué.

Il importe de remarquer que ces évaluations sont grossières car ce n'est que d'une manière approximative que l'on peut calculer l'abaissement d'une solution saline concentrée. Les sels du type envisagé plus haut ont bien un abaissement moléculaire qui s'écarte peu de 3,5 en considérant à la manière de Raoult l'abaissement moléculaire dit à l'origine (1). Mais les abaissements moléculaires varient avec la concentration et avec le sel considéré ; si la concentration n'est pas trop forte, 3,5 est encore une valeur moyenne, mais les valeurs vraies peuvent s'en écarter notablement. Ceci en rapportant les abaissements au poids du solvant (1.000 gr. d'eau). Souvent on les exprime par rapport à 1.000 cc. de solution ; c'est ce qui a lieu ici. Les nouveaux abaissements sont alors souvent notablement supérieurs aux anciens (2).

En conservant la valeur de Raoult nous pensons avoir, dans le cas actuel et dans les cas que nous aurons à examiner (3). une valeur minimum de l'abaissement moléculaire, par suite une valeur minimum du % des molécules subsistant à l'état de sel double.

---

(1) On trace la courbe abaissement moléculaire-concentration ; on remplace la portion qui correspond à des abaissements de 2° à 4° par une droite, la droite prolongée jusqu'à l'axe des abaissements donne l'abaissement moléculaire dit à l'origine.

(2) Une incertitude sur la valeur de l'abaissement moléculaire entraîne une incertitude sur la valeur de 100 (1-α) d'autant plus faible que la dissociation du sel double en sels simples est plus complète.

Voici, par exemple, les valeurs de 100 (1-α) calculées en donnant à l'abaissement moléculaire des valeurs extrêmement différentes (3 - 3,5 - 4) dans le cas des couples $CdCl^2$ — NH^4Cl et $MgCl^2$ — KCl (étudiés plus loin) les liqueurs initiales étant dans les deux cas à 1,5 mol. g. au titre.

	3	3,5	4
$CdCl^2$ — NH^4Cl.....	29	3 4	4 3
$MgCl^2$ — KCl.....	15	1 6	1 7

(3) Composés à poids moléculaires élevés.

II

Nous avons essayé une seconde méthode basée sur un principe différent. Considérons le cas le plus simple, celui où le sel double est du type 1-1, c'est-à-dire est formé par la réunion d'une molécule de chaque sel simple considéré.

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

Les deux solutions initiales renferment N mol. g. au litre. On peut préparer une solution quelconque en mélangeant x litre de la première solution et $1 - x$ litre de la seconde. On apporte ainsi x N mol. g. de A et $(1-x)$ N mol. g. de B. Par suite de la réaction il se fait y mol. g. de AB ; il reste x N$-$y mol. g. de A et $(1-x)$ N$-$y mol. g. de B. Si l'on suppose que la réaction est régie par la loi d'action de masse et si l'on néglige la variation de volume, on a :

$$(x\ N - y)\ [(1-x)N - y] = Ky$$

Cette équation représente une hyperbole. L'arc de la branche inférieure compris entre $x = 0$ et $x = 1$ représente la courbe : concentration du sel double (y)—composition (x). (La concentration x est exprimée ici de 0 à 1 et non de 0 à 100 ; ceci pour simplifier l'équation de la courbe.)

Si l'on admet que l'écart cryoscopique est proportionnel à la concentration du sel double et si l'on pose

$$\text{écart cryoscopique} = \text{concentration du sel double} \times \frac{1}{\lambda}$$

l'équation de la courbe écarts (y)—composition (x) est :

$$(x\ N - y\ \lambda)\ [(1 - x)\ N - y\ \lambda] = K\lambda y.$$

On recherche quelles sont les valeurs numériques qu'il faut donner à K et à λ pour que la courbe calculée se rapproche le plus possible de la courbe expérimentale.

Nous avons choisi, pour faire ce travail, la courbe de CdI^2-SrI^2 0,7 mol. g. parce que c'est la plus symétrique de toutes les courbes que nous avons obtenues.

En faisant $K = 0{,}01$ et $\frac{1}{\lambda} = 4{,}32$, on arrive à un accord absolument remarquable ; le tableau ci-dessous indique les écarts observés et les écarts calculés à l'aide de ces valeurs.

Tableau CdI^2-SrI^2 0,7 mol. g.

	x	Ecarts observés	Ecarts calculés	Différence
CdI^2	0	0°	0°	
	0,143	0,426	0,424	+ 0,002
	0,250	0,736	0,736	0,000
	0,333	0,977	0,969	+ 0,008
	0,400	1,140	1,138	+ 0,002
	0,455	1,248	1,241	+ 0,007
	0,500	1,277	1,278	− 0,001
	0,545	1,236	1,241	− 0,005
	0,600	1,123	1,138	− 0,015
	0,666	0,962	0,969	− 0,007
	0,750	0,738	0,736	+ 0,002
	0,857	0,410	0,424	− 0,014
SrI^2	1,000	0	0	

La différence maxima est de 0°015 pour un écart cryoscopique de 1°123 correspondant à un abaissement lu de 2°080, donc de l'ordre des erreurs expérimentales.

Le pourcentage de molécules existant à l'état de sel double dans la solution $x = 0,5$ est :

$$\frac{\text{écart pour } x=0,5}{\frac{N}{2}\cdot\frac{1}{\lambda}} = \frac{1,277}{0,35 \times 4,32} = 84,4.$$

Les courbes relatives aux systèmes CdI^2-BaI^2 ; CdI^2-CaI^2 sont beaucoup moins symétriques que la courbe précédente, les différences entre les écarts observés et les écarts calculés seront donc nécessairement plus grandes.

Nous avons pu arriver à un accord aussi satisfaisant qu'il était possible en conservant pour K la même valeur que précédemment (pour CdI^2-BaI^2 $\lambda = 4,36$ et pour CdI^2-CaI^2 $\lambda = 4,72$).

Tableau CdI^2-BaI^2 à 0,7 mol. g.

	x	Ecarts observés	Ecarts calculés	Différence
CdI^2	0	0°	0°	
	0,143	0,418	0,428	− 0,010
	0,250	0,726	0,742	− 0,016
	0,333	0,937	0,977	− 0,040
	0,400	1,109	1,148	− 0,039
	0,455	1,239	1,252	− 0,013
	0,500	1,301	1,290	+ 0,011
	0,545	1,294	1,252	+ 0,042
	0,600	1,180	1,148	+ 0,032
	0,666	1,011	0,977	+ 0,034
	0,750	0,783	0,742	+ 0,041
	0,857	0,454	0,428	+ 0,026
BaI^2	1.000	0	0	

Tableau CdI^2-CaI^2 0,7 mol. g.

	x	Ecarts observés	Ecarts calculés	Différence
CdI^2	0	0°	0°	
	0,143	0,452	0,463	− 0,011
	0,250	0,771	0,804	− 0,033
	0,333	1,012	1,058	− 0,046
	0,400	1,197	1,243	− 0,023
	0,455	1,332	1,355	− 0,046
	0,500	1,398	1,396	+ 0,002
	0,545	1,390	1,355	+ 0,035
	0,600	1,289	1,243	+ 0,036
	0,666	1.101	1,058	+ 0,043
	0,750	0,845	0,804	+ 0,041
	0,857	0,491	0,463	+ 0,028
CaI_2	1,000	0	0	

Ces calculs par approximations successives sont fort longs ; on arrive très rapidement à un résultat suffisamment approché par l'usage d'un graphique.

Désignons par R le quotient de l'abscisse correspondant à $x=0,5$ par l'abscisse correspondant à $x=0,25$; avec les hypothèses faites précédemment, ce rapport est le même pour la courbe : concentration du sel double-composition et pour la courbe expérimentale : écart cryoscopique-composition.

R peut varier de 1 (non-réaction) à 2 (réaction complète). A toute valeur de R comprise entre ces limites correspond une valeur de α, degré de dissociation du sel double en sels simples pour la solution $x=0,5$. Le calcul montre que la valeur de α est indépendante du titre des solutions considérées. α peut varier de 0 (réaction complète) à 1 (non réaction).

On construit une fois pour toutes la courbe R, α sur du papier millimétré. On mesure sur la courbe expérimentale dont on s'occupe les ordonnées correspondantes à $x=0,5$ et $x=0,25$, d'où R. Le graphique donne la valeur correspondant de α.

K est donné par $K=\dfrac{N}{2}\cdot\dfrac{\alpha^2}{1-\alpha}$

En appliquant cette méthode à toutes les courbes dont nous disposions, nous avons vu rapidement que les résultats obtenus étaient en général manifestement inacceptables. Ceci tient à la dissymétrie des courbes expérimentales (1).

(1) D'autre part, la courbe R α (courbe du 4e degré) est presque parallèle à l'axe des α dans la région comprise entre $\alpha = 0,95$ et $\alpha = 0,80$ Une erreur très faible sur la valeur de R entraîne une incertitude considérable sur α. La première méthode donne pour les halogénures doubles du magnésium et du zinc étudiés dans la suite des valeurs de α comprises entre ces limites ; cela suffit à expliquer que la seconde méthode ne donne généralement que des valeurs suspectes ou inadmissibles.

Dans le cas d'un sel double AB, la courbe d'écart devrait être symétrique par rapport à la droite $x=0,5$ et le rapport des abscisses correspondant à $x=0,5$ et $x=0,25$ égal au rapport des abscisses correspondant à $x=0,5$ et $x=0,75$. Généralement les deux rapports diffèrent beaucoup et il en est de même des deux valeurs de α. La considération d'un rapport moyen est vraiment bien arbitraire et ne conduit pas à des résultats plus acceptables.

La dissymétrie des courbes est très compréhensible, elle tient à des causes multiples :

1° Les hypothèses faites : proportionnalité de l'écart à la concentration du sel double et légitimité d'application de la loi d'action de masse ne sont qu'approchées ;

2° Le coefficient K de la loi d'action de masse n'est une constante que pour une même température. Ici les mesures correspondent nécessairement à des températures variables (1) ;

3° De très faibles erreurs sur la mesure des abaissements peuvent produire des déformations notables des courbes d'écarts ;

4° Il semble bien, en particulier du fait qu'il n'y a pas de sensible déplacement latéral du maximum d'écart cryoscopique avec la concentration, qu'il ne se forme, en première approximation, qu'un sel double par mélange des solutions de sels simples. Mais il est très probable, sinon certain, qu'il existe à côté du sel double principal de petites quantités d'autres sels doubles, en particulier de ceux que l'on connaît presque toujours à l'état solide. Il y a nécessairement alors une déformation des courbes calculées dans le cas de la formation d'un seul sel double.

Les causes perturbatrices ont un effet d'autant plus marqué que les solutions sont plus concentrées, mais, à mesure que l'on étudie les sels doubles s'écartant davantage des sels complexes,

---

(1) Nous avons déjà indiqué pour $CdCl^2 — NH^4Cl$ les valeurs suivantes de 100 (1-α) calculées par la première méthode pour diverses concentrations :

	0,5	1	1,5	2	2,4	2,8	3,2 mol. g.
100 (1-α)	7,5	22	34	48	56	64	68

Si l'on prend comme base le chiffre 48 (relatif à 2 mol. g.) on peut par application de la loi d'action de masse calculer les valeurs correspondantes aux autres concentrations.

25 36 43 48 51 54 56

On voit qu'elles croissent beaucoup plus lentement que les précédentes. La différence est considérable. Il n'est néanmoins pas possible d'affirmer que la loi d'action de masse (même sous la forme envisagée) ne s'applique pas, même grossièrement, aux équilibres en question, trop de causes perturbatrices intervenant ici.

la nécessité de travailler en liqueurs concentrées devient plus absolue.

Dans le cas des courbes particulièrement symétriques relatives à l'action de CdI^2 sur les iodures alcalino-terreux, il y a lieu de remarquer que l'étude a pu être faite en solutions relativement peu concentrées et qu'on ne connaît pas à l'état solide de sels doubles autres que ceux indiqués par la cryoscopie.

On remarquera enfin que toutes les causes qui tendent à détruire la symétrie des courbes d'écarts tendent également à déplacer latéralement le maximum d'écart. Dans certains cas ce déplacement est net, mais il reste assez faible pour permettre le choix entre les différents rapports moléculaires simples qui seuls sont susceptibles d'exprimer la composition des sels doubles.

Des deux méthodes étudiées, la première seule s'est montrée utilisable pour les cas étudiés dans la suite. Les valeurs qu'elle fournit pour $100\,(1-\alpha)$ ne doivent être regardées que comme grossièrement approchées ; nous pensons que ce sont des valeurs minima.

CHAPITRE IV

Halogénures doubles de magnésium

I. — Chlorures

(Pour toutes les courbes, voir la figure 11. Pour plus de netteté, la courbe de l'NH^4 est décalée de 0°,5. Tableaux 7 et 8.)

1° Mg et K.

L'étude du couple $MgCl^2$-KCl faite avec des solutions à 0,75 mol. g. au litre a donné une courbe d'écart très aplatie ; le maximum mal déterminé est voisin de $x=50$, sa valeur est faible : 0°18.

La même étude, faite avec des solutions deux fois plus concentrées (1,5 mol. g.), donne des écarts beaucoup plus considérables. L'écart maximum 1°03 a lieu pour une valeur de x difficile à déterminer, vu l'aplatissement de la partie supérieure de la courbe ; elle est voisine, mais inférieure à $x=50$.

L'existence du sel double $MgCl^2$, KCl est mise en évidence ; le décalage du maximum n'a pas lieu de nous surprendre si l'on remarque combien les abaissements des sels simples sont différents (5°15 et 12°44) ; les erreurs les plus minimes sur les mesures de volume ont une grosse répercussion sur les valeurs de l'écart cryoscopique.

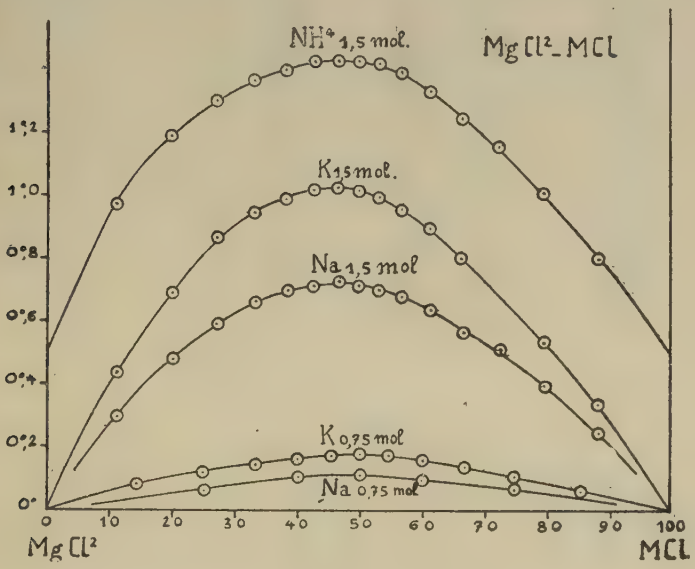


Fig. 11.

TABLEAU VII

Chlorure de Magnésium-Chlorure alcalin (0,75 mol. g. au litre).

	Composition	$MgCl^2$ - KCl		$MgCl^2$ - NaCl	
	x	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts
$MgCl^2$	0	4°622	0°	4°622	0°
	14,3	4,235	0,085	»	»
	25,0	3,973	0,121	4,040	0,070
	33,3	3,774	0,144	»	»
	40,0	3,610	0,167	3,687	0,116
	45,5	3,480	0,182	»	»
	50,0	3,385	0,181	3,480	0,116
	54,5	3,290	0,180	»	»
	60,0	3,195	0,159	3,290	0,100
	66,6	3,075	0,139	»	»
	75,0	2,928	0,110	3,015	0,071
	85,7	2,745	0,066	»	»
MCl	100	2,510	0	2,575	0

Thermomètre au 1/100e.

TABLEAU VIII

Chlorure de Magnésium-Chlorure alcalin (1,5 mol. g. au litre).

	Composition	$MgCl^2$ - KCl		$MgCl^2$ - NH^4Cl		$MgCl^2$ - NaCl	
	x	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts
$MgCl^2$	0	12°44	0°	12°44	0°	12°44	0°
	11,1	11,19	0,44	11,18	0,47	11,35	0,30
	20,0	10,29	0,69	10,33	0,69	10,55	0,48
	27,2	9,58	0,87	9,69	0,80	9,92	0,59
	33,3	9,06	0,95	9,20	0,87	9,41	0,67
	38,4	8,64	0,99	8,78	0,90	9,02	0,70
	42,8	8,32	1,02	8,46	0,93	8,69	0,71
	46,6	8,01	1,03	8,18	0,93	8.41	0,73
	50,0	7,77	1,02	7,95	0,93	8,19	0,71
	53,3	7,55	1,00	7,74	0,92	7,96	0,70
	57,1	7,31	0,96	7,47	0,89	7,72	0,68
	61,5	7,05	0,90	7,25	0,83	7,45	0,64
	66,6	6,76	0,81	6,93	0,75	7,15	0,57
	72,7	6,41	0,73	6,59	0,66	6,78	0,52
	80,0	6,06	0,54	6,22	0,51	6,38	0,40
	88,8	5,60	0,35	5,79	0,30	5,90	0,25
MCl	100	5,15	0	5,32	0	5,37	0

Thermomètre au 1/20e.

A l'état solide on connaît la carnallite $MgCl^2$, KCl, $6H^2O$ qui existe dans la nature en quantités énormes et qui est l'objet d'une industrie considérable. On sait que ce sel, souvent pris comme type de sel double, est dit décomposé par l'eau : plus exactement, il ne peut être recristallisé dans l'eau pure. L'étude cryoscopique montre que la décomposition par l'eau n'est pas complète. Si l'on calcule $100(1-\alpha)$, comme il est dit au chapitre précédent, on trouve 8 pour 0,75 mol. g. et 16,4 pour 1,5 mol. g. En d'autres termes, si l'on dissout $\frac{1,5}{2}$ mol. g. de carnallite dans un litre, sur 100 molécules il y en a 16 qui subsistent à l'état de sel double.

$MgCl^2$, KCl, $6\ H^2O$ est le seul sel double qui apparaisse sur le diagramme classique dit de la carnallite (1). On a signalé $MgCl^2$, 2 KCl (2), il n'y a pas d'indice de son existence sur les

(1) J.-H. Van't Hoff et W. Meyerhofer. — *Zeit. physik. Ch.*, t. 30, p. 87, 1899.

(2) Duboin. — *C. R.*, t. 120, p. 678, 1895. — De Schulten, — *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. 17, p. 166; 1897.

L'analyse thermique du couple $MgCl^2$ — KCl indique $MgCl^2$, KCl et $MgCl^2$, 2 KCl (Menge — *Zeit Anorg. Ch.*, t. 72, p. 173; 1911), les deux fusibles sans décomposition : la branche du liquidus correspondant à $MgCl^2$, 2 KCl est très petite ; ce composé n'est pas indiqué sur le diagramme de Janecke (*Zeit physik. Ch.*, t. 80, p. 5, 1912. — Réponse de Menge (*Zeit. physik. Ch.*, t. 81, p. 377 ; 1913).

courbes cryoscopiques qui sont renflées au contraire du côté opposé.

2° Mg et NH^4.

Le couple $MgCl^2$-NH^4Cl a été étudié pour 1,5 mol. g. au litre. La courbe des écarts présente un maximum à gauche et dans le voisinage de $x = 50$; elle met en évidence le sel double $MgCl^2$, NH^4Cl. Le maximum est plus faible que dans le cas du potassium (0°73 au lieu de 1°03).

A l'état solide on connaît la carnallite d'ammonium $MgCl^2$, NH^4Cl, 6 H^2O (1) et ce même sel double anhydre. On a également signalé 5 $MgCl^2$, 2 NH^4Cl, 33 H^2O (2).

3° Mg et Na.

Le couple $MgCl^2$-NaCl a été examiné pour deux concentrations 0,75 mol. g. et 1,5 mol. g. Les maxima des deux courbes d'écarts sont encore voisins de $x = 50$. Les valeurs maxima sont beaucoup plus petites que celles observées avec le potassium dans les mêmes conditions de concentration.

L'existence dans les solutions de $MgCl^2$, NaCl est indiquée. On a signalé à l'état solide $MgCl^2$, 2 NaCl (3).

Comparaison de Na, NH^4, K.

Les sels doubles indiqués sont toujours du même type. Les trois couples ayant été étudiés à la même concentration et les chlorures alcalins donnant des abaissements du même ordre de grandeur, les courbes d'écarts sont immédiatement comparables. La réaction est d'autant moins complète que les écarts sont plus petits. La réaction se déplace vers la réaction complète si l'on remplace Na par NH^4 ou NH^4 par K. Nous dirons d'une manière conventionnelle que l'ordre croissant est :

Na - NH^4 - K

Le même ordre apparaît encore plus nettement si l'on calcule les valeurs $100\,(1 - \alpha)$:

mol. g.	Na	NH^4	K
0,75	5	»	8
1,5	11	15	16

(1) MARIGNAC. — (*Ann. Min.*, 5e série, t. 12, p. 3, 1857). Voir aussi BLITZ et MARCUS (*Zeit anorg Ch.*, t. 71, p. 168, 1911). Ce sel n'est pas recristallisable dans l'eau.

(2) BERTHELOT et ANDRÉ. — (*Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. 2, p. 306, 1887).

(3) L'analyse thermique du couple $MgCl^2$, NaCl donne un eutectique et deux points de transition ; les deux composés seraient $MgCl^2$, NaCl et probablement $MgCl^2$, 2 NaCl, d'après MENGE (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 72, p. 178, 1911) et 2 $MgCl^2$, NaCl et $MgCl^2$, 2 NaCl, d'après une figure de SCHOLICH dans LIEBISCH (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 99, p. 57, 1917).

$MgCl^2$, NaCl, H^2O a été signalé par POGGIALE (*C. R.*, t. 20, p. 1180, 1845), mais non retrouvé par de SCHULTEN (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. 17 p. 169, 1897).

Comparaison du magnésium et du cadmium.

Dans les cas des chlorures doubles du cadmium avec les alcalins, les sels doubles que l'on trouve en solutions sont du même type que pour le magnésium, c'est-à-dire formés à partir d'une molécule de chaque sel simple. Si l'on calcule (1) les valeurs de 100 $(1 - \alpha)$, on retrouve le même ordre croissant que dans le cas du magnésium, le sodium s'écartant davantage ici des deux autres.

mol. g.	Na	NH^4	K
1,5	»	34	43*
2,2	30*	52*	65*

Les valeurs de $1 - \alpha$ sont, toutes choses égales d'ailleurs, beaucoup plus élevées pour le cadmium que pour le magnésium. L'ordre croissant est Mg - Cd.

II. — Bromures

(Pour toutes les courbes, voir la figure 12. Pour plus de netteté, la courbe de l'NH^4 est décalée de 0°,5. Tableau 9.)

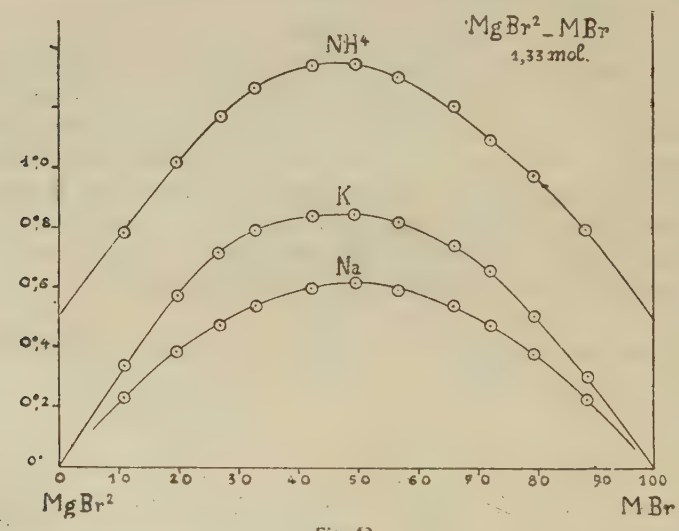


Fig. 12.

Les trois couples $MgBr^2$-KBr ; $MgBr^2$-NH^4Br ; $MgBr^2$-NaBr ont été étudiés pour la même concentration 1,33 mol. g. au litre. Les courbes d'écarts mettent en évidence les sels doubles $MgBr^2$, KBr ; $MgBr^2$, NH^4Br ; $MgBr^2$, NaBr.

(1) Pour les couples marqués d'un astérisque, le calcul a été fait à partir des données contenues dans le travail de E. Cornec et G. Urbain.

TABLEAU IX

Bromure de Magnésium-Bromure alcalin (1,33 mol. g. au litre).

	Composition	$MgBr^2$ - KBr		$MgBr^2$ - NH^4Br		$MgBr^2$ - NaBr	
	x	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts
$MgBr^2$	0	11°19	0°	11°19	0°	11°19	0°
	11,1	10,11	0,34	10,19	0,28	10,24	0,23
	20,0	9,30	0,57	9,39	0,52	9,54	0,39
	27,2	8,68	0,72	9,77	0,67	8,99	0,48
	33,3	8,20	0,79	8,29	0,77	8,56	0,54
	42,8	7,53	0,84	7,60	0,85	7,90	0,60
	50,0	7,05	0,85	7,15	0,85	7,44	0,62
	57,1	6,60	0,82	6,73	0,81	7,02	0,59
	66,6	6,06	0,74	6,26	0,71	6,47	0,55
	72,7	5,75	0,66	5,94	0,60	6,16	0,48
	80,0	5,41	0,51	5,60	0,48	5,80	0,39
	88,8	5,03	0,31	5,22	0,30	5,40	0,23
MBr	100	4,61	0	4,81	0	4,94	0

Thermomètre au 1/20e.

On connaît à l'état solide $MgBr^2$, KBr, 6 H^2O (anhydre aussi) et $MgBr^2$, NH^4Br, 6 H^2O, c'est-à-dire les bromocarnallites de potassium et d'ammonium. On connaît de plus $MgBr^2$, 2 KBr sans eau et avec 6 H^2O. Dans le cas du sodium, aucun sel double n'a été signalé à notre connaissance (1).

Les écarts maxima sont de 0°85 pour le potassium et pour l'ammonium et de 0°62 pour le sodium. Comme les abaissements des bromures alcalins sont du même ordre de grandeur, l' « ordre croissant » est ici :

$$\text{Na} \quad \frac{\text{K}}{\text{NH}^4}$$

Le même ordre se retrouve en calculant les valeurs de 100 (1 — x) :

mol. g.	Na	NH^4	K
1,33	11	15	15

(1) $MgBr^2$, KBr, 6 H^2O, De Schulten (*Bull. Soc. Chim*, 3e série, t. 17, p. 167, 1897).

$MgBr^2$, 2 KBr, 6 H^2O, trouvé par Löwig (*in Gmelin*, t. 2, p. 485) non retrouvé par de Schulten.

$MgBr^2$, NH^4Br, 6 H^2O, de Schulten (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. 17, p. 168, 1897). L'analyse thermique, Kellner (*Zeit anorg. Ch.*, t. 99, p. 158, 1917), indique pour le couple $MgBr^2$ — KBr deux composés $MgBr^2$, KBr et $MgBr^2$, 2 KBr ; pour le couple $MgBr^2$ — NaBr un eutectique, mais aucun composé.

Costachescu et Apostoi (*Ann. Scient Univ. Jassy*, t. 7 p. 101 ; 1912) ont indiqué l'existence en solution des sels $MgBr^2$, 4 KBr ; $MgBr^2$, 4 NH^4Br ; et des chlorures correspondants (conductibilité électrique et indices de réfraction). Woitaschewski (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 45, p. 1424 ; 1913, analyse dans *Centralblatt*) a critiqué la méthode et n'a pas trouvé les composés indiqués.

Les bromures doubles de Mg trouvés en solution sont du type le plus simple possible (type (1-1) comme dans le cas des chlorures.

Le magnésium s'éloigne ici du cadmium qui donne en solution des bromures du type 1-2.

III. — Iodures

(Pour les courbes, voir la figure 13. Pour plus de netteté, la courbe de l'NH^4 est décalée de 0°,2. Tableau 10.)

Nous avons étudié l'action de MgI^2 sur KI pour deux concentrations 1 mol. g. et 1,393 mol. g. au litre. Les courbes d'écart présentent un maximum dans le voisinage de x=50 ; les

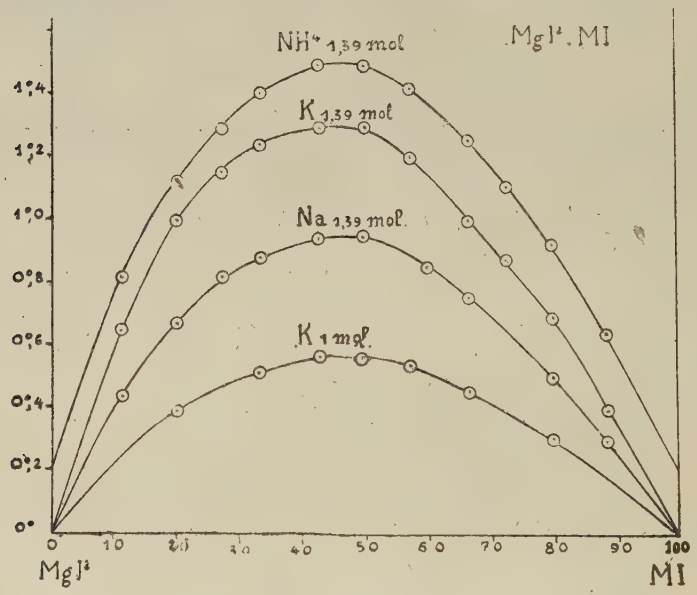


Fig. 13.

maxima sont notables : 0°57 et 1°30. Au sel double MgI^2, KI ainsi mis en évidence correspond l'iodocarnallite MgI^2, KI, 6 H^2O (1). On n'a pas signalé d'autres sels doubles entre MgI^2 et IK.

Les couples MgI^2-NH^4I et MgI^2-NaI ont été étudiés pour 1,393 mol. g. au litre. Les sels doubles MgI^2, NH^4I et MgI^2, NaI sont indiqués par les courbes. Les écarts sont très voisins dans

(1) Préparé par de SCHULTEN en présence d'un gros excès de MgI^2 (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série; t. 23. p. 158, 1900).

le cas du potassium et de l'ammonium, bien plus faibles dans le cas du sodium (maximum o°95). Le sodium se sépare nette-

TABLEAU X

Iodure de Magnésium-Iodure alcalin.

	Composition	MgI^2 - KI 1. mol. g.		MgI^2 - KI 1,393 mol. g.		MgI^2 - NH^4I 1,393 mol. g.		MgI^2 - NaI 1,393 mol. g.	
	x	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts
MgI^2	0	8°10	0°	13°83	0°	13°83	0°	13°83	0°
	11,1	»	»	12,19	0,65	12,24	0,62	12,48	0,44
	20,0	6,79	0,39	11,05	1,00	11,16	0,92	11,52	0,67
	27,2	»	»	10,25	1,15	10,35	1,09	10,77	0,82
	33,3	6,05	0,51	9,63	1,24	9,72	1,21	10,22	0,88
	42,8	5,55	0,57	8,72	1,30	8,79	1,30	9,38	0,94
	50,0	5,22	0,57	8,09	1,30	8,18	1,29	8,78	0,95
	57,1	4,92	0,54	7,55	1,20	7,62	1,22	»	»
	60,0	»	»	»	»	»	»	8,06	0,85
	66,6	4,58	0,45	6,91	1,00	6,95	1,06	7,61	0,76
	72,7	»	»	6,49	0,88	6,56	0,91	»	»
	80,0	4,11	0,31	6,03	0,69	6,11	0,73	6,77	0,50
	88,8	»	»	5,53	0,40	5,63	0,44	6,24	0,30
MI	100	3,49	0	4,95	0	5,10	0	5,63	0

Thermomètre au 1/20e.

ment du potassium et de l'ammonium ; l'examen des valeurs de 100 (1 - α) conduit à la même conclusion.

mol. g.	Na	NH^4	K
1,393	13	18	18
1	»	»	14

A l'état solide on ne connaît pas de sel double dans le cas du sodium ; dans le cas de l'ammonium on connaît seulement MgI^2, NH^4I, 6 H^2O (1).

Le magnésium donnant des iodures doubles du type 1-1 s'écarte encore ici du cadmium qui donne des iodures du type 1-2.

L'étude cryoscopique montre qu'en solution les chlorure, bromure et iodure de magnésium réagissent respectivement sur les chlorures, bromures et iodures alcalins (K, NH^4, Na). Les sels doubles qui se forment ainsi sont tous du type de la carnallite, c'est-à-dire qu'il résulte de l'union d'une molécule de sel de magnésium avec une molécule de sel alcalin.

Les courbes d'écarts qui mettent en évidence ces sels doubles présentent parfois un décalage net du maximum par rapport

(1) De Schulten (*Bull. Soc. Chim*, 3e série, t 23. p. 158, 1900 ; grand excès de MgI^2.

à la position théorique. Elles sont toujours dissymétriques et renflées du côté du sel de magnésium, c'est-à-dire du côté de la solution qui se congèle à la température la plus basse. Indépendamment des causes indiquées au chapitre précédent, qui peuvent produire une déformation des courbes, il a lieu de se souvenir que les courbes d'écarts ne sont pas expérimentales, mais déduites des courbes expérimentales, et de remarquer qu'ici les écarts maxima ne représentent qu'une faible partie des abaissements mesurés (de 3 à 13 %, en moyenne 10). On ne peut donc considérer ces courbes comme déterminées d'une manière très précise et être très rigoureux dans leur interprétation.

Les réactions de formation de ces sels sont très éloignées d'être complètes. Toutes choses égales d'ailleurs, la proportion du sel double qui se forme augmente quand on passe du chlore au brome et croît encore quand on passe du brome à l'iode ; elle croît également, et très nettement, par substitution de l'ammonium au sodium ; la substitution du potassium à l'ammonium a un effet, sinon nul, du moins très faible. Disons pour fixer les idées que dans des solutions de ces sels à 0,7 mol. g. au litre, on trouve qu'environ 10 % ($MgCl^2$, NaCl) à 19 % (MgI^2, KI) des molécules subsistent à l'état de sels doubles (1).

Du point de vue de ces halogénures doubles, le magnésium se distingue nettement du cadmium. Avec le chlorure de cadmium et les chlorures alcalins, on trouve des sels doubles du type $CdCl^2$, NH^4Cl, donc analogues aux sels doubles de magnésium. Mais ces chlorures doubles sont bien plus stables vis-à-vis de l'eau que les composés correspondants du magnésium ; notablement plus stables même que les iodures doubles de magnésium (par exemple dans une solution à 0,7 mol. g. au

---

(1) Par interpolation ou extrapolation, on trouve les valeurs suivantes de 100 (1-α) pour les solutions de sels doubles à 0,7 mol. g. au litre (mélanges à volumes égaux des solutions de sels simples à 1,4 mol. g. au litre),

		Cl	Br	I
Mg et.....	Na	10	11	13
	NH^4	14	16	18
	K	15	16	19
Cd et	NH^4	31		
	K	41		

Ces interpolations ou extrapolations portant sur des intervalles de concentration assez faibles, donnent, à une unité près, les mêmes nombres quel que soit le procédé employé : application de la loi d'action de masse ou même simple proportionnalité.

litre, on trouve 41 molécules de $CdCl^2$, KCl contre seulement 19 molécules de MgI^2, KI).

Quant on passe aux bromures et aux iodures, on a des réactions toutes différentes de celles qui ont lieu dans le cas du magnésium. Il se forme des sels doubles des types $CdBr^2$, 2 KBr et CdI^2, 2 KI et les réactions, surtout dans le cas des iodures, se rapprochent beaucoup des réactions complètes.

Aux sels doubles caractérisés en solutions correspondent en général des sels anhydres ou hydratés signalés à l'état solide.

On trouvera page 44 un tableau n° 15 de ces composés. (Pour la lecture du tableau, voir page 43.)

CHAPITRE V

Halogénures doubles de zinc

La chimie du zinc est généralement rapprochée de celles du magnésium et du cadmium. Dans les classifications périodiques le zinc se place entre le magnésium et le cadmium ; il était logique d'étudier les halogénures doubles du zinc pour voir si de ce point de vue le zinc se placerait entre le magnésium et le cadmium.

I. — Chlorures

(Courbes fig. 14. Pour plus de netteté, la courbe de l'NH^4 est décalée de 0°,2. Tableau 11.)

Les couples $ZnCl^2$-KCl et $ZnCl^2$-NH^4Cl ont été étudiés pour 1,8 mol. g. au litre. Les écarts sont notables (maximum 1° pour le potassium, 0°92 pour l'ammonium). Les deux courbes sont assez rapprochées, elles indiquent les sels doubles $ZnCl^2$, KCl et $ZnCl^2$, NH^4Cl. Les maxima semblent décalés vers la gauche et les courbes sont nettement renflées de ce côté, c'est-à-dire encore du côté du sel simple qui offre le plus fort abaissement.

Les valeurs de $100(1 - \alpha)$, 18 dans le cas de l'ammonium et 20 dans le cas du potassium, sont très voisines de celles que donneraient dans les mêmes conditions les chlorures correspondants de magnésium.

Le zinc et le magnésium apparaissent ici très proches et s'éloignent beaucoup du cadmium.

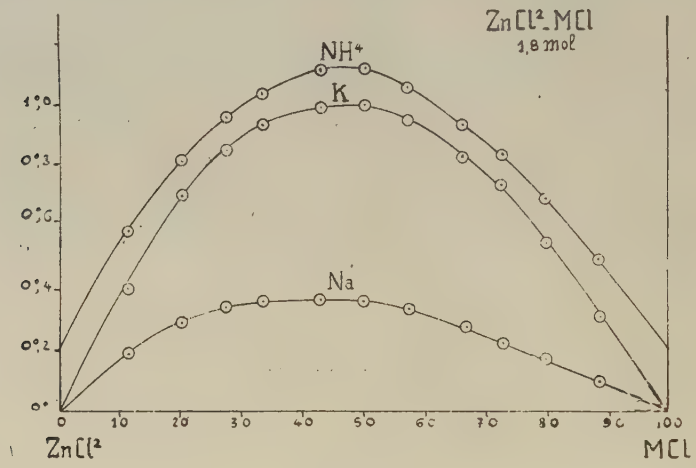


Fig. 14.

Dans le cas du couple $ZnCl^2$-NaCl examiné à la même concentration, les écarts sont près de trois fois plus faibles que pour le potassium. L'écart maximum est seulement de o°36, soit 4,3 % de l'abaissement calculé par la règle des mélanges. La courbe d'écart est très aplatie et la position du maximum ne peut être précisée entre x = 33 et x = 50. On peut seulement dire que le sodium qui s'écarte nettement du potassium et de l'ammonium dans le cas du magnésium, s'en écarte bien plus dans le cas du zinc.

TABLEAU XI

Chlorure de Zinc-Chlorure alcalin (1,8 mol. g. au litre)

	Composition	$ZnCl^2$ - KCl		$ZnCl^2$ - NH^4Cl		$ZnCl^2$ - NaCl	
	x	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts
$ZnCl^2$	0	10°06	0°	10°06	0°	10°06	0°
	11,1	9,23	0,39	9,27	0,39	9,47	0,19
	20,0	8,58	0,71	8,73	0,62	9,07	0,29
	27,2	8,15	0,85	8,33	0,76	8,76	0,34
	33,3	7,83	0,94	8,03	0,84	8,53	0,36
	42,8	7,42	0,99	7,61	0,92	8,19	0,36
	50,0	7,13	1,00	7,36	0,92	7,95	0,33
	57,1	6,90	0,95	7,16	0,86	7,73	0,33
	66,6	6,64	0,83	6,94	0,74	7,45	0,27
	72,7	6,52	0,74	6,83	0,64	7,28	0,22
	80,0	6,42	0,55	6,71	0,50	7,08	0,17
	88,8	6,32	0,31	6,60	0,30	6,84	0,10
MCl	100	6,21	0	6,50	0	6,55	0

Thermomètre au 1/20e.

A l'un des deux sels indiqués par la cryoscopie, correspond l'hydrate $ZnCl^2$, KCl, 2 H^2O (1). On a signalé d'autres sels.

II. — Bromures

(Conrbes fig. 15. Pour plus de netteté, la courbe de l'NH^4 est décalée de 0°,5. Tableau 12.)

On a examiné les trois couples $ZnBr^2$-KBr ; $ZnBr^2$-NH^4Br ; $ZnBr^2$-NaBr pour la même concentration : 1,5 mol. g. au litre. Le maximum d'écart se produit dans tous les cas pour x = 50 ;

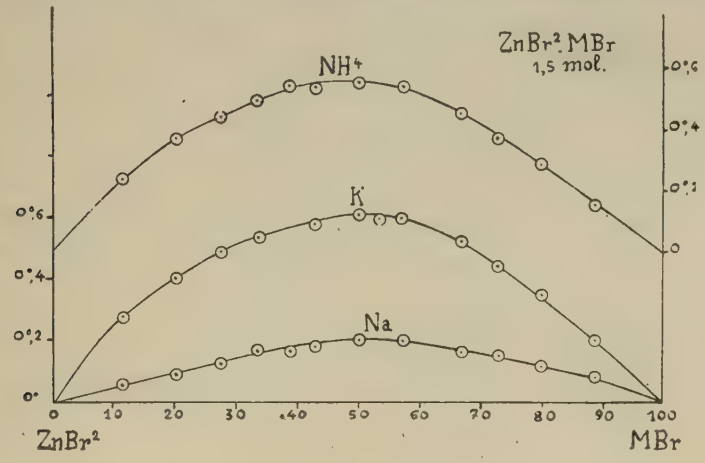


Fig. 15.

les courbes mettent en évidence les sels doubles $ZnBr^2$, KBr ; $ZnBr^2$, NH^4Br ; $ZnBr^2$, NaBr. A ces sels correspondent les composés $ZnBr^2$, KBr, 2 H^2O ; $ZnBr^2$, NH^4Br, x H^2O ; $ZnBr^2$, NaBr, H^2O connus à l'état solide. On a signalé d'autres sels (2).

---

(1) $ZnCl^2$, KCl, 2 H^2O, non recristallisable dans l'eau (Ephraïm. *Zeit. anorg. Ch.*, t. 59. p 56, 1908. — $ZnCl^2$, 2 KCl (Marignac, *Ann. Min.*, 5e série, t. 12, p. 15, 1857) ; connu aussi avec 1 H^2O cf. Ephraïm.

Pour NH^4. nombreux sels signalés en particulier : $ZnCl^2$. NH^4Cl. 2 H^2O (Hautz, *Ann., Ch. ph. Liebig*, t. 66, p. 287. 1848). Etude reprise par Meerburg (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 37, p. 199, 1903) isothermes 0°. 20°, 30° ; trouve seulement $ZnCl^2$, 2 NH^4Cl (non recristallisable dans l'eau et $ZnCl^2$. 3 NH^4Cl (recristallisable dans l'eau). 2 $ZnCl^2$, NH^4Cl par analyse thermique. Hachmeister, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 109, p. 145. 1919.

$ZnCl^2$, 2 NaCl, 3 H^2O, *Ann. Min.*, 5e série, t. 12, p. 15, 1857, retrouvé par Ephraïm recristallisable dans l'eau.

(2) Etude d'Ephraïm, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 59, p. 50, 1908.

$ZnBr^2$, KBr, 2 H^2O — $ZnBr^2$. 2 KBr, 2 H^2O

$ZnBr^2$, NH^4Br, x H^2O — $ZnBr^2$, 2 NH^4Br — $ZnBr^2$, 3 NH^4Br, H^2O

$ZnBr^2$, NaBr. — $ZnBr^2$, 2 NaBr, 5 H^2O

L'examen des courbes montre qu'ici encore le sodium se sépare très nettement du potassium et de l'ammonium ; cela apparaît également si l'on compare les valeurs de 100 (1 - α).

Na	NH^4	K
4	11	13

Les mesures dans le cas des chlorures ont été faites pour 1,8 mol. g. et ici pour 1,5 mol. g. En extrapolant pour une concentration intermédiaire (1,65 mol. g.), on obtient les valeurs approximatives suivantes :

	Na	NH4	K
Chlorures	»	16	18
Bromures	4	12	14

TABLEAU XII

Bromure de Zinc-Bromure alcalin (1,5 mol. g. au litre).

Composition		$ZnBr^2$ - KBr		$ZnBr^2$ - NH^4Br		$ZnBr^2$ - NaBr	
	x	Abaisse-ments	Ecarts	Abaisse-ments	Ecarts	Abaisse-ments	Ecarts
$ZnBr^2$	0	9°78	0°	9°78	0°	9°78	0°
	11,1	8,97	0,28	9,07	0,23	9,26	0,06
	20,0	8,46	0,41	8,55	0,36	8,85	0,09
	27,2	8,04	0,49	8,16	0,43	8,51	0,13
	33,3	7,73	0,54	7,85	0,49	8,21	0,18
	38,4	»	»	7,58	0,54	8,01	0,17
	42,8	7,24	0,58	7,39	0,53	7,81	0,18
	50,0	6,88	0,62	7,06	0,55	7,48	0,21
	53,3	6,75	0,60	»	»	»	»
	57,1	6,57	0,61	6,77	0,54	7,18	0,21
	66,6	6,21	0,53	6,44	0,45	6,83	0,16
	72,7	6,01	0,45	6,26	0,37	6,59	0,15
	80,0	5.78	0.36	6.03	0,29	6,31	0,12
	88,8	5,52	0,21	5,78	0,15	5,98	0,09
MBr	100	5,23	0	5,45	0	5,60	0

Thermomètre au 1/20e.

On voit que la substitution du brome au chlore éloigne la réaction des réactions complètes, contrairement à ce qui se passait pour le magnésium.

Les valeurs de 100 (1 - α) obtenues ci-dessus pour les bromures doubles de zinc sont nettement inférieures à celles que donnent les bromures doubles de magnésium étudiés cependant à une concentration notablement plus faible.

	mol. g.	Na	NH4	K
Bromures doubles de magnésium.	1,33	11	15	15
Bromures doubles de zinc.....	1,5	4	11	13

La substitution du zinc au magnésium écarte nettement la réaction des réactions complètes.

Le type des composés formés rapproche le magnésium et le zinc et les éloigne du cadmium donnant des composés 1-2.

III. — Iodures

(Courbes fig. 16. Pour plus de netteté, la courbe à 1,63 mol. g. est décalée de 0°,5. Tableaux 13 et 14.)

Le couple ZnI^2-KI a d'abord été étudié pour 1,63 mol. g. au litre. L'écart maximum est voisin de ceux que donnent les

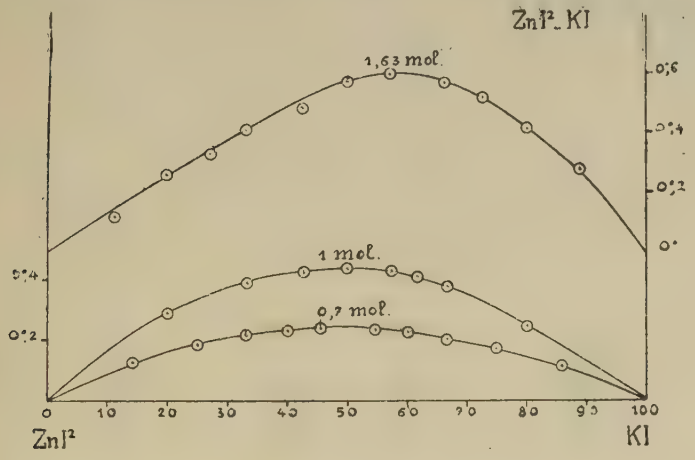


Fig. 16.

TABLEAU XIII

Iodure de zinc-Iodure alcalin.

	Composition	ZnI^2 - KI 1 mol. g.		ZnI^2 - KI 1,631 mol. g.		ZnI^2 - NaI 1,631 mol. g.	
	x	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts
ZnI^2	0	7°69	0°	14°42	0°	14°42	0°
	11,1	»	»	13,36	0,11	»	»
	20,0	6,55	0,30	12,45	0,26	12,86	0,03
	27,2	»	»	11,75	0,33	»	»
	33,3	5,89	0,40	11,16	0,41	11,81	0,05
	38,4	»	»	»	»	11,40	0,07
	42,8	5,45	0,44	10,27	0,48	11,05	0,08
	50,0	5,14	0,45	9,57	0,57	10,48	0,10
	53,3	»	»	»	»	10,23	0,10
	57,1	4,85	0,44	8,92	0,60	9,93	0,11
	61,5	4,69	0,42	»	»	9,58	0,12
	66,6	4,50	0,39	8,14	0,57	9,20	0,11
	72,7	»	»	7,68	0,52	»	»
	80,0	4,09	0,25	7,15	0,42	8,17	0,12
	88,8	»	»	6,53	0,28	»	»
MI	100	3,49	0	5,86	0	6,76	0

Thermomètre au 1/20e.

couples $ZnBr^2$-KBr et $ZnBr^2$-NH^4Br pour 1,5 mol. g. au litre ; la substitution de l'iode au brome éloigne la réaction des réactions complètes. La courbe d'écart étant très dissymétrique et le maximum se produisant à peu près pour x = 58, nous avons examiné ce couple à deux concentrations moindres 1 mol. g. et 0,7 mol. g. Le maximum se déplace vers la gauche quand la concentration diminue et l'ensemble des trois courbes a une allure tout à fait anormale. Il nous paraît téméraire d'en tenter l'interprétation ; peut-être faut-il y voir l'indice de l'existence simultanée dans les solutions, et en quantité comparable, des deux sels ZnI^2, KI et ZnI^2, 2 KI connus à l'état solide (1).

TABLEAU XIV

Iodure de Zinc et Iodure de Potassium (0,7 mol. g. au litre)
Iodure de Zinc et Iodure de Baryum (0,7 mol. g. au litre)

	Composition	ZnI^2 - KI		ZnI^2 - BaI^2	
	x	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts
ZnI^2	0	4°763	0°	4°766	0
	14,3	4,363	0,132	4,676	0,011
	25,0	4,000	0,188	4,598	0,030
	33,3	3,771	0,225	4,561	0,021
	40,0	3,609	0,234	4,514	0,031
	45,5	3,474	0,248	4,482	0,033
	50,0	3,364	0,249	4,457	0,033
	54,5	3,267	0,242	4,427	0,038
	60,0	3,152	0,231	4,400	0,034
	66,6	3,019	0,211	4,360	0,038
	75,0	2,858	0,180	4,320	0,032
	85,7	2,669	0,123	4,264	0,029
KI ou BaI^2	100	2,464	0	4,214	0

Thermomètre au 1/100e.

Le couple ZnI^2-NaI examiné à 1,63 mol. g. n'a donné que de faibles écarts (au maximum 0°12) ; ces écarts ne sont guère que de 1 % des abaissements mesurés qui sont ici particulièrement grands.

Dans ces conditions, il serait illusoire de tracer et d'interpréter la courbe des écarts. On doit simplement retenir qu'il ne se produit pratiquement rien en solution entre ZnI^2 et NaI aux concentrations considérées. Ici encore le sodium se sépare du potassium et de l'ammonium.

---

(1) ZnI^2, KI (Rammelsberg, *Ann. Ph. Chem Pogg.*, t. 43, p. 665, 1838). ZnI^2, 2 KI, 2 H^2O (Ephraïm et Model, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 67, p. 379, 1910). ZnI^2, NH^4I, 4, 5 H^2O (Ephraïm et Model) ZnI^2, 2 NH^4I (Rammelsberg). ZnI^2, NaI, 2 H^2O (Ephraïm et Model) ZnI^2, 2 NaI, 3 H^2O (Rammelsberg)

Nous avons enfin examiné le couple ZnI^2-BaI^2 à 0,7 mol. g. (tableau 14) pour le comparer au couple CdI^2-BaI^2 étudié à la même concentration. Les écarts sont extrêmement faibles au maximum : 0°038, soit 0,85 % de l'abaissement calculé par la règle des mélanges. Il n'y a donc à cette concentration aucun indice de réaction. La différence entre le zinc et le cadmium est ici profonde (1).

En résumé, les réactions qui donnent naissance aux halogénures doubles du zinc s'écartent des réactions complètes par substitution du brome au chlore et par substitution de l'iode au brome. C'est l'inverse de ce qui se produisait dans le cas du magnésium.

Le sodium s'écarte toujours du potassium ou de l'ammonium.

Du point de vue des chlorures doubles, le magnésium et le zinc sont très voisins et s'écartent beaucoup du cadmium.

Du point de vue des bromures et des iodures doubles, le magnésium se place entre le zinc et le cadmium.

Nous avons dressé un tableau des chlorures, bromures et iodures doubles renfermant l'un des trois métaux magnésium, zinc ou cadmium et un métal alcalin (potassium ou sodium) ou de l'ammonium, qui ont été signalés à l'état solide. Il est accompagné d'indications bibliographiques sur les sels de cadmium. Celles relatives aux sels de magnésium et de zinc ont été données plus haut.

Pour rendre les comparaisons plus faciles, ce tableau a été condensé le plus possible. Sa lecture est immédiate. Par exemple : à l'intersection de la verticale qui correspond aux chlorures, du type 1-2 et de l'horizontale qui correspond aux sels doubles de zinc et de potassium on trouve le signe + 0-1 qui indique l'existence de deux composés : $ZnCl^2$, 2 KCl et $ZnCl^2$, 2 KCl, H^2O.

On remarquera que les composés de beaucoup les plus fréquents sont du type 1-1, puis du type 1-2. On notera également l'existence de sels du type 1-4, mais seulement dans le cas du cadmium. En dehors de cela, ce qui frappe, ce sont les irrégularités.

Il importe de remarquer que les sels doubles ont rarement été recherchés d'une manière systématique et que dans aucun

(1) Ephraïm et Model (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 67, p. 385, 1910), signalent ZnI^2, BaI^2, 4 H^2O.

TABLEAU XV.

		Chlorures						Bromures					Iodures	
		5-2	2-1	1-1	1-2	1-3	1-4	3-2	1-1	1-2	1-3	1-4	1-1	1-2
Mg	K			* +0-6	+0				* +0-6	+0-6			* +6	
	NH^4	+33		* +6					* +6				* +6	
	Na			* +0	+0				*				*	
Zn	K			* +2	+0-1				* +2	+2			+0	+2
	NH^4		+0	*	+0	+0			* +	+2	+1		+4,5	+0
	Na				+3				* +0	+5			+2	+3
Cd	K			* +0-1			+0		+0-1	* +0		+0	+1	* +0-2
	NH^4		+0	* +0			+0		+0	*		+0	+0-1	* +2
	Na			*	+3			+6	+5/2	*		+0	+5/2	* +3

Chlorures.

$CdCl^2$, KCl, H^2O (recristallisable dans l'eau) et $CdCl^2$, 4 KCl (non recristallisable dans l'eau), voir RIMBACH (*D. Ch. g.*, t. 38, p 1564, 1905) et SUDHAUS (*N. J. f. Min.*, 1914 Beil. Bd 37. 1.50). Le diagramme thermique du couple $CdCl^2$ — KCl (BRAND *N. J. f. Min.*, t , 32. Beil Bd 627, 1911) indique $CdCl^2$, KCl (fusible sans décomposition) et $CdCl^2$, 4 KCl (décomposé avant fusion).

$CdCl^2$, NH^4Cl (recristallisable dans l'eau) et $CdCl^2$, 4 NH^4Cl (non recristallisable dans l'eau). RIMBACH (*D. Ch. ges.*, t. 35, p. 1298). Par analyse thermique HACHMEISTER (*Zeit. anorg. Ch* , t. 109, p. 145, 1919), trouve 2 $CdCl^2$. NH^4Cl et $CdCl^2$, NH^4Cl.

$CdCl^2$, 2 NaCl, 3 H^2O CROFT (*Phil. Mag* , 3e série, t. 21, p. 357, 1842), et SUDHAUS (loc. cit.).

Bromures.

$CdBr^2$, KBr, H^2O (recristallisable dans l'eau) $CdBr^2$. 4 KBr (non recristallisable dans l'eau). RIMBACH (*D. Ch. ges.*, t. 38, p. 1553, 1905). $CdBr^2$, 2 KBr. CROFT (*Phil. Mag.*, 3e série, t. 21, p. 356, 1842). L'analyse thermiqe indique $CdBr^2$, KBr et $CdBr^2$, 4 KBr (BRAND *N. J. f. Min.*, t. 1, p. 9-27, 1913).

Cd Br, NH^4Br (recristallisable dans l'eau) et $CdBr^2$, 4 NH^4Br (non recristallisable dans l'eau). RIMBACH (loc. cit.).

3 $CdBr^2$, 2 NaBr, 6 H^2O. signalé par EDER (Cf. ALEGG II², p 497), mais non reproduit dans le tableau d'EDER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 36, p. 412, 1903). $CdBr^2$, NaBr, 5,2 H^2O. CROFT (*Journ. of. prakt. Ch.*, t. 68, p. 399, 1856) aussi EDER — $CdBr^2$, 4 NaBr EDER (*Zeit anorg Ch.*, t 36, p. 412, 1903). L'analyse thermique du couple $CdBr^2$ — NaBr a donné un eutectique; pas de combinaison (BRAND, loc. cit.).

Iodures.

CdI^2, KI, H^2O, EDER (*Zeit. anorg Ch.*, t. 36, p. 412, 1903), aussi RIMBACH (*D. Ch. ges.*, t. 38, p. 1562, 1905). — CdI^2, 2 KI, 2 H^2O. RIMBACH (loc. cit.). — L'analyse thermique donne seulement CdI^2, 2 KI (2 variétés). BRAND, *Centr. B. f. Min.*, t. 26, p. 32, 1912.

CdI^2, NH^4I, H^2O, GROSSMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 33, p. 155, 1903). Anhydre, RIMBACH (*D. Ch. ges.*, t 38, p. 1562, 1905). CdI^2, 2 NH^4I, 2 H^2O. RIMBACH (loc. cit.).

CdI^2, NaI, 5/2 H^2O, EDER (loc. cit.) — CdI^2, 2 NaI, 6H^2O, CROFT (*Journ. of. prakt. Ch.*, t. 68, p. 399, 1856), aussi EDER. — L'analyse thermique (BRAND, loc cit) n'indique aucun composé, un entectique.

cas le diagramme d'équilibre du système ternaire, formé par l'eau et deux sels simples, n'a été déterminé d'une manière complète. De telles études sont fort longues, on ne peut même entrevoir le moment où, étant faites, on pourrait comparer les divers systèmes d'une manière vraiment scientifique.

Les sels doubles dont l'existence en solution est indiquée sans ambiguïté par la méthode cryoscopique, sont indiqués sur le tableau par des astérisques. En général ils sont connus (17) ; pour 7 on ne trouve pas d'indications. On peut supposer qu'il serait possible de les extraire des solutions, mais nous ne voyons aucune nécessité à cela, car les sels doubles indiqués par la cryoscopie peuvent être accompagnés dans les solutions par d'autres sels doubles en quantités bien moindres, et si la solubilité absolue de ces sels est très faible, on conçoit que ce soit toujours eux qui se séparent des solutions quelles que soient les conditions de température et de composition globale des solutions.

CHAPITRE VI

Sulfates doubles de la série magnésienne

Les sulfates doubles de la série magnésienne forment une série nombreuse et classique de sels doubles répondant à la formule SO^4M, $SO^4M_2{}^2$, 6 H^2O (avec parfois en plus d'autres hydrates).

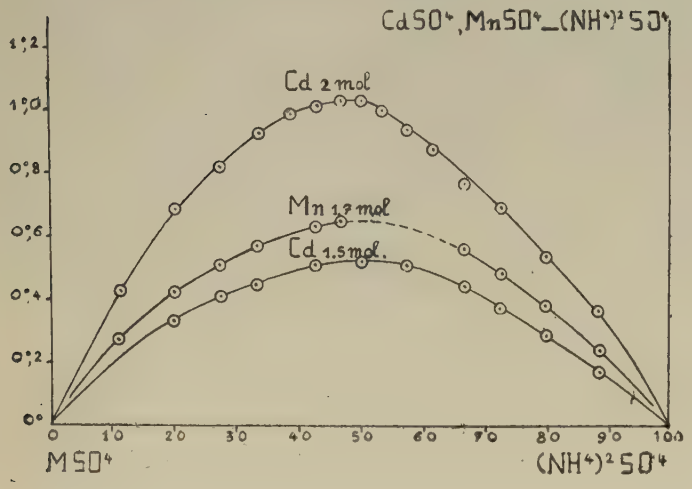
Nous avons commencé leur étude en solution. Pour obtenir des résultats nets, il y avait lieu d'opérer avec des solutions aussi concentrées que possible, donc de chercher des cas où les sels simples et les sels doubles résultant étaient très solubles (1) aux basses températures. Des essais préliminaires nous ont montré que des conditions favorables se présentaient pour le couple SO^4Cd-$SO^4(NH^4)^2$ et pour le couple SO^4Mn-$SO^4(NH^4)^2$.

---

(1) Voir dans URBAIN et SÉNÉCHAL, *Introduction à la Chimie des complexes*, p. 464, la table de solubilité des sulfates doubles à 25°, d'après LOCKE.

Couple SO^4Cd-$SO^4(NH^4)^2$.

(Courbes fig. 17. — Tableau 16.)



. 17.

TABLEAU XVI

Sulfate de Cadmium et Sulfate d'Ammonium (1).

Sulfate de Manganèse et Sulfate d'Ammonium (2).

Composition		$CdSO^4$-$(NH^4)^2SO^4$ 1,5 mol. g.		$CdSO^4$-$(NH^4)^2SO^4$ 2 mol. g.		$MnSO^4$-$(NH^4)^2SO^4$ 1,70 mol. g.	
	x	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts	Abaissements	Ecarts
$M''SO^4$	0	3°05	0°	4°90	0°	3°870	0°
	11,1	3,10	0,22	4,77	0,43	3,865	0,277
	20,0	3,19	0,33	4,76	0,69	3,935	0,426
	27,2	3,29	0,41	4,82	0,82	4,030	0,509
	33,3	3,40	0,45	4,88	0,93	4,118	0,570
	38,4	»	»	4,96	0,99	»	»
	42,8	3,57	0,51	5,05	1,02	4,288	0,634
	46,6	»	»	5,14	1,04	4,360	0,652
	50,0	3,73	0,52	5,23	1,04	»	»
	53,3	»	»	5,36	1,00	»	»
	57,1	3,91	0,51	5,52	0,94	»	»
	61,5	»	»	5,70	0,88	»	»
	66,6	4,21	0,44	5,95	0,77	4,940	0,566
	72,7	4,42	0,37	6,19	0,70	5,170	0,485
	80,0	4,68	0,29	6,55	0,54	5,450	0,384
	88,8	5,02	0,17	6,97	0,37	5,805	0,247
$(NH^4)^2SO^4$	100	5,46	0	7,64	0	6,325	0

(1) Thermomètre au 1/20°.

(2) Thermomètre au 1/50°.

En opérant avec des liqueurs à 1,5 mol. g., l'écart maximum est de 0°52 et il a lieu pour x=50. La courbe d'écarts montre la présence dans les solutions du sel connu à l'état solide.

Une seconde série de mesures a été faite avec des liqueurs à 2 mol. g. ; les écarts sont bien plus forts, ils atteignent 1°04. La courbe est assez irrégulière, mais le composé SO^4Cd, $SO^4(NH^4)^2$ est fort nettement indiqué.

Il n'a pas été possible de faire un travail analogue pour 2,5 mol. g., car au refroidissement de la plupart des solutions il se produisait un dépôt salin avant la séparation de la glace.

Nous avons calculé 100 (1 − α). Si la réaction était complète, le composé SO^4Cd, $SO^4(NH^4)^2$ serait un complexe parfait $[(SO^4)^2\ Cd]\ (NH^4)^2$, un sel d'ammonium neutre d'un acide bibasique. Les sels de ce genre ont, d'après Raoult, un abaissement moléculaire moyen de 4. Si l'on adopte cette valeur et si l'on conduit le calcul d'une manière analogue à celle qui a été indiquée antérieurement (1), on trouve 40 dans le premier cas et 45 dans le second. Mais les sels d'ammonium présentant souvent des abaissements relativement faibles, nous pensons qu'il est préférable, pour conserver aux valeurs calculées leur caractère de minima, de prendre un abaissement moléculaire inférieur à la moyenne de Raoult. Si l'on prend une valeur beaucoup plus faible : 3,5, on trouve qu'en dissolvant 0,75 mol. g. de sel solide dans un litre, il subsiste au moins 31 % des molécules à l'état de sel double (2). En en dissolvant 1 mol. g., il en subsiste au moins 37 %.

Couple SO^4Mn-$SO^4(NH^4)^2$.

(Courbe fig. 17. Tableau 16.)

Le travail n'était pas possible avec des solutions à 2 mol. g. au litre ; il a été fait avec des liqueurs à 1,7 mol. g.

Pour certaines solutions, il a été impossible de faire les mesures cryoscopiques, ces solutions abandonnant un précipité salin par refroidissement. La courbe écart-composition présente donc une interruption, mais elle est assez faible pour qu'on puisse la compléter de sentiment (en traits interrompus sur la figure) et reconnaître, sans ambiguïté, que le maximum a lieu

(1) Cf., p. 21.

(2) La courbe pour 1.5 mol. g. est sensiblement symétrique ; si l'on calcule 100 (1-α) pour la solution x = 50 par la seconde méthode antérieurement indiquée, on trouve 35.5 %.

pour une valeur de x voisine de 50 et qu'il indique le composé SO^4Mn, $SO^4(NH^4)^2$.

Le calcul de 100 (1 - α) donne 31 (même valeur que dans le couple précédent pour 1,5 mol. g.).

Les valeurs de 100 (1 - α) obtenues pour ces deux sulfates doubles de la série magnésienne sont beaucoup plus grandes que celles obtenues dans le cas des halogénures doubles de zinc ou de magnésium. A concentrations moléculaires égales elles sont inférieures, mais se rapprochent de celles obtenues pour le chlorure double de cadmium et d'ammonium.

CHAPITRE VII

Sur le domaine de la glace dans les systèmes ternaires

Considérons une solution aqueuse de deux espèces chimiques S_1 et S_2 ; dans 100 gr. de cette solution, il y a :

a^{gr} de S_1 b^{gr} d'eau c^{gr} de S_2 $b = 100 - (a + c)$

La composition de cette solution peut se représenter par un point M situé à l'intérieur d'un triangle équilatéral dont la hauteur est égale à 100, et choisi de telle manière que les longueurs des perpendiculaires abaissées sur les trois côtés soient respectivement égales à : a, b, c.

Aux trois sommets du triangle de référence correspondent les trois corps purs H^2O, S_1, S_2. Au lieu d'exprimer la composition par des nombres de grammes, on peut l'exprimer par le nombre de molécules d'H^2O, de S_1 et de S_2 qui se trouvent dans un total de 100 molécules. C'est ce que nous ferons dans la suite.

Supposons la solution faite à chaud et refroidissons-la ; à partir d'une température t, il peut se séparer une phase solide et elle se séparera si l'on introduit un germe convenable. La solution est en équilibre avec une phase solide : espèce chimique ou cristaux mixtes. En élevant en M une perpendiculaire au

plan du triangle et en portant sur cette droite une longueur proportionnelle à t, on a un point L qui représente l'équilibre en question. La surface, lieu du point L, est le liquidus du système ternaire H^2O-S_1-S_2. Les différentes phases susceptibles de se séparer par refroidissement peuvent être des espèces chimique (glace, S_1, S_2, hydrates de S_1 ou de S_2, sels doubles) ou des cristaux mixtes. A chaque espèce chimique et à chaque série de cristaux mixtes correspond une nappe du liquidus. Ces nappes se limitent mutuellement (1) ; chaque surface polygonale courbe est le domaine d'une espèce chimique ou d'une série de cristaux mixtes. En coupant le liquidus par des plans parallèles au plan du triangle de référence et équidistant, on obtient un réseau d'isothermes dont les projections sur le plan de base fournit une représentation de la surface.

D'une manière générale, les auteurs qui ont étudié de tels systèmes ternaires, systèmes où l'un des constituants est l'eau, ont porté leur attention sur les domaines autres que la glace. Ordinairement le travail consiste en l'analyse quantitative de diverses solutions en équilibre avec des précipités pour une même température. Ces déterminations permettent de tracer d'une manière précise une isotherme du système. Un petit nombre d'isothermes donnent une idée suffisante de la forme des divers domaines (2). Quant au domaine de la glace, on ne s'en occupe pas ou l'on se contente de quelques déterminations fixant simplement les limites de ce domaine (3) et permettant seulement d'avoir une vague idée de sa forme.

Nous avons fait des mesures nombreuses pour déterminer la forme des domaines de la glace dans trois systèmes choisis de telle manière que les constituants autres que l'eau ou ne réagissent pas en solution (H^2O-NaCl-KCl) ou réagissent d'une manière limitée (H^2O-$CdCl^2$-NH^4Cl) ou d'une manière complète (H^2O-CrO^3-Na^2O).

Une mesure cryoscopique faite sur une solution aqueuse de S_1 et de S_2 donne la température de congélation commençante

(1) Nous ne considérons ici que des équilibres stables.

(2) Presque toujours les isothermes ne sont malheureusement déterminées qu'au voisinage de la température ordinaire. Citons comme étude particulièrement complète celle de Tourneux sur le système H^2O — $HgCl^2$ — KCl. (*Ann. Chim.*, t. 11, p. 272, 1919).

(3) Voir en particulier les diagrammes classiques : H^2O — KCl — $MgCl^2$. (Van't Hoff et Meyerhoffer, *Zeit. physik. Ch.*, t. 30, p. 87, 1899) — H^2O — SO^4K^2 — SO^4Mg. (J.-K. Van der Heide, *Zeit. physik. Ch.*, t. 12, p. 425, 1893).

de cette solution. A une mesure cryoscopique correspond un point du liquidus du système ternaire H^2O-S_1 S_2. Le domaine de la glace dans ce système sera déterminé par un grand nombre de mesures cryoscopiques.

Le domaine ainsi déterminé sera représenté par les projections d'une série d'isothermes, correspondant par exemple à $-1°$, $-2°$, $-3°$, etc., sur le plan de triangle de référence.

Indiquons sur un exemple comment nous avons procédé. Pour le système H^2O-$CdCl^2$-NH^4Cl, de nombreuses mesures cryoscopiques, plus de 100, ont été effectuées ; elles sont rassemblées dans le tableau I de la page 8 et ont déjà été utilisées pour un autre but. Avec ces nombres ont été construites les courbes abaissement-composition de la figure 3.

A l'aide de ces courbes (en réalité des courbes à grande échelle), on a immédiatement la composition des solutions dont le point de congélation est égal à un nombre entier de degrés. Sur la courbe relative aux solutions initiales à 2,8 mol. g. au litre, nous trouvons deux solutions dont le point de congélation commençante est de $-7°$. L'une d'elles, $x = 63,7$, serait obtenue en mélangeant 63,7 cc. de la solution de NH^4Cl (2,8 mol. g. au litre) à (100 - 63,7) cc. de la solution de $CdCl^2$ (2,8 mol. g. au litre).

Si l'on a déterminé le poids du litre des solutions initiales à la température (15°) où elles ont été titrées, on a tout ce qu'il faut pour calculer en molécules la composition de la solution considérée.

Dans le cas actuel, on a sur un total de 100 molécules :

1,93 mol. de $CdCl^2$,
3,38 mol. de NH^4Cl,
94,69 mol. de H^2O,

d'où dans le triangle H^2O-$CdCl^2$-NH^4Cl un point de l'isotherme de $-7°$. Plus généralement une solution obtenue en mélangeant x cc. d'une solution de NH^4Cl (N mol. g. au litre) à (100 - x cc.) d'une solution de $CdCl^2$ (N mol. g. au litre) renferme sur un total de 100 molécules :

$$100.\frac{18.N.x}{x\,(P + 18\,N - Np) + (100 - x)\,(Q + 18\,N - Nq)}$$ Molécules de NH^4Cl.

$$100.\frac{18.N\,(100 - x)}{x\,(P + 18\,N - Np) + (100 - x)\,(Q + 18\,N - Nq)}$$ Molécules de $CdCl^2$.

P poids en grammes du litre de la solution de NH^4Cl, p poids moléculaire de NH^4Cl. Q et q correspondent de même à $CdCl^2$.

Les différentes isothermes seront ainsi déterminées point par point.

Il est bien plus rapide et suffisamment exact d'opérer graphiquement ; reprenons l'exemple considéré ci-dessus. A la solution $CdCl^2$ (2,8 mol. g. au litre) correspond dans le triangle un point m (fig. 18) situé sur le côté H^2O-$CdCl^2$ (la position de ce point se calcule par l'équation ci-dessus qui se simplifie d'ailleurs dans ce cas). A la solution NH^4Cl (2,8 mol. g. au litre) correspond de même un point n sur le côté H^2O-NH^4Cl. Aux diverses solutions que l'on peut obtenir par mélange de ces solutions mères correspondent des points situés sur la droite mn. La solution $x = 63,7$ renferme (les liqueurs mères étant équimoléculaires) 63,7 mol. de NH^4Cl pour (100-63,7)mol. de $CdCl^2$. Les points représentatifs de toutes les solutions renfermant NH^4Cl et $CdCl^2$ dans le même rapport sont situés sur la droite H^2O—r (le point r divisant le côté $CdCl^2$-NH^4Cl en deux parties dans le rapport 63,7 à (100 - 63,7).

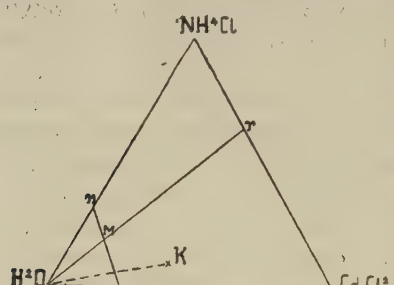


Fig. 18.

Le point M représentant la solution qui commence à se congeler à − 7° est situé sur les droites mn et H^2O—r ; sa position est déterminée par l'intersection de ces deux droites. Le point M est un point de la projection de l'isotherme de − 7°.

Le travail se fera d'autant plus vite que la même droite mn servira pour toute une série de points.

Nous avons procédé également par dilution pour étudier un système et à titre de vérification pour les autres.

Soit une solution initiale dont 1 litre renferme M mol. g. de $CdCl^2$ et N mol. g. de NH^4Cl et pèse S grammes. Le point figuratif de toutes solutions obtenues par dilution de celle-là se trouvera sur une droite H^2O—K. Pour en fixer la position il suffit de connaître le nombre de molécules d'eau qu'elle contient sur un total de 100 molécules. Le calcul indique qu'une solution faite en ajoutant y cc. d'eau à x cc. de la solution primitive contient sur 100 molécules :

$$100.\ \frac{x\,[S - Mp - Nq] + 1000\,y}{x\,[S + M\,(18 - p) + N\,(18 - q)] + 1000\,y}$$ molécules d'eau.

On prépare une gamme de solutions avec de l'eau et la solution initiale ; pour chacune, on détermine le point de congélation commençante et on calcule le nombre de molécules d'eau %. Par intrapolation, on déduit les nombres de molécules d'eau % qui correspondent à des abaissements entiers de degrés ou demi-degrés ; d'où les points correspondants sur la droite H^2O-K.

Système H^2O-NaCl-KCl.

Ce système a été étudié comme type de non réaction entre les substances salines.

L'étude thermique (1) du couple KCl-NaCl donne un liquidus formé d'une seule branche et présentant d'ailleurs un minimum. KCl et NaCl fournissent une série continue de cristaux mixtes qui se décomposent par refroidissement en un mélange de KCl et de NaCl.

Les cristaux qui se forment dans les solutions préparées à partir de ces deux sels sont, suivant la composition de la solution, des cristaux de NaCl ou de KCl ; on n'a jamais observé l'indication d'une combinaison (2).

Les mesures cryoscopiques ont été faites sur quatre séries de solutions obtenues par dilution de quatre solutions mères qui renfermaient respectivement : 3 mol. g. de KCl ; 2 mol. g. de KCl et 1 mol. g. de NaCl ; 1 mol. g. de KCl et 2 mol. g. de NaCl ; 3 mol. g. de NaCl au litre. Elles sont rassemblées dans le tableau 17.

TABLEAU XVII

Abaissements cryoscopiques.

Chlorure de Potassium-Chlorure de Sodium.

	Composition x	KCl	2KCl-NaCl	2 NaCl-KCl	NaCl
Chlorures	0	10°88	11°03	11°29	11°88
	11,1	9,50	9,67	9,83	10,28
	20,0	8,53	8,60	8,77	9,11
	27,2	7,74	7,79	7,96	8,15
	38,4	6,43	6,52	6,63	6,72
	46,6	5,48	5,59	5,69	5,74
	50,0	5,18	5,23	5,29	5,37
	53,3	4,79	4,85	4,93	4,95
	61,5	3,96	4,00	4,05	4,07
	72,7	2,82	2,85	2,89	2,84
	80,0	2,07	2,08	2,08	2,10
	88,8	1,13	1,14	1,15	1,16
H^2O	100,0	0	0	0	0
Poids du litre de la solution initiale.		1132gr4	1126gr9	1121gr0	1115gr7

(1) KURNAKOW et ZEMEZUZNYJ. — *Zeit anorg. Ch.*, t. 52, p. 186, 1907).

(2) Voir les isothermes de ce système dans OST (*Chemische Technologie*, 11e édit., p. 116,) et dans MATIGNON (*Chim. et Ind.*, t. 6, p. 440, 1921).

A l'aide de ces mesures et d'autres faites comme contrôle sur des solutions isolées, on a déterminé les isothermes du domaine de la glace de degré en degré jusqu'à − 11°. Il n'aurait pas été possible de tracer d'isothermes entières pour des températures plus basses (dépôt de KCl). Ces isothermes sont représentées sur la figure 19 jusqu'à − 7°, ce sont rigoureusement des droites ; au delà, elles s'incurvent légèrement. Elles sont sensiblement équidistantes, la surface de glace s'écarte donc peu d'un plan ; un léger affaissement se dessine du côté de NaCl pour les températures les plus basses.

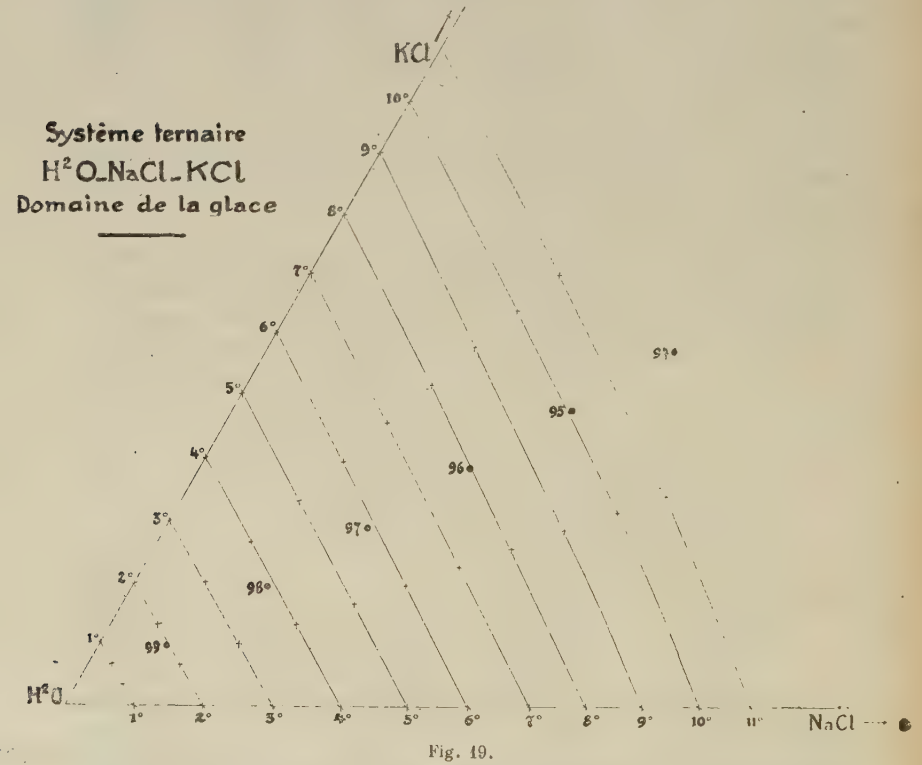


Fig. 19.

La partie du triangle de référence proche du sommet H^2O a seule été figurée. Les points notés de 99 à 94 sur la hauteur issue du sommet H^2O correspondent à des solutions contenant de 99 à 94 molécules d'eau sur 100 molécules. Le point 100 correspondant au sommet H^2O et le point 0 étant sur le côté NaCl-KCl, on se rend compte de l'échelle.

Système H^2O-$CdCl^2$-NH^4Cl.

Il a été pris comme type de réaction limitée entre les deux espèces salines.

Les mesures cryoscopiques ont été faites sur sept séries de solutions, chaque série étant préparée par mélange de deux solutions équimoléculaires des sels simples. On a opéré pour 0,5, 1, 1,5, 2, 2,4, 2,6, 2,8 et 3,2 mol. g. Les valeurs numériques ont déjà été données dans le tableau 1, page 8 ; indiquons ici les poids du litre des solutions initiales :

	0.5	1	1.5	2	2.4	2.8	3.2
$CdCl^2$ ...	1078.7	1154.1	1229.7	1303.5	1361.8	1421.8	1482.3
NH^4Cl...	1008.1	1015.7	1023.8	1031.2	1036.4	1042.0	1048.5

A l'aide de ces données expérimentales on a tracé les isothermes de demi-degré en demi-degré ; les isothermes relatives aux températures inférieures à $-7°$ sont incomplètes, elles coupent le domaine des précipités. L'examen de la figure 20 montre

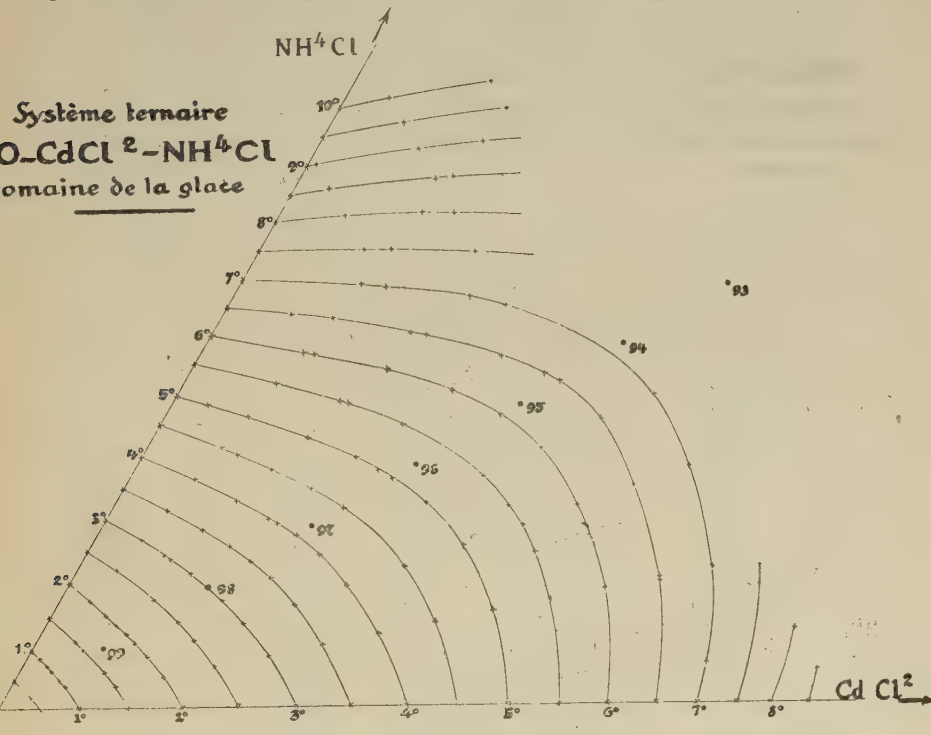


Fig. 20.

que la courbure des isothermes devient de plus en plus grande à mesure que la température diminue. Le composé qui se forme n'est néanmoins pas mis en évidence par ces courbes.

Nous avons recherché si cet aspect du réseau d'isothermes, caractéristique des réactions limitées, ne se retrouvait pas dans

des systèmes ternaires déjà étudiés et où l'eau ne figurait pas, en particulier dans le cas des alliages métalliques ternaires. Nous n'avons rien trouvé de net, donc rien qui permette de dire qu'une combinaison de deux métaux subsiste en proportion non négligeable dans un troisième métal fondu.

Système H^2O-CrO^3-Na^2O.

Nous avons fait six séries de déterminations cryoscopiques. Dans chaque série on suivait la variation du point de congélation commençante au cours de la réaction d'une solution d'anydride chromique sur une solution de soude de même titre moléculaire (les titres étant exprimés en CrO^3 et en Na^2O). Les concentrations choisies ont été 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 et 3 mol. au litre. Pour les deux dernières concentrations, les mesures n'ont pu être faites pour toutes les solutions. Pour certaines, un précipité se formait au refroidissement avant que la mesure cryoscopique ne fut faite ; pour d'autres (au voisinage de la soude) la température était assez basse pour ne plus être dans les limites de la graduation des thermomètres dont nous disposions.

Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 18 ;

TABLEAU XVIII

Abaissements cryoscopiques CrO^3-Na^2O.

	Composition x	0,5 mol.	1 mol.	1,5 mol.	2 mol.	2,5 mol.	3 mol.
CrO^3	0	1°36	2°88	4,67	6°73	9°06	11°38
	11,1	1,18	2,43	3,87	5,48	7,32	9,24
	20,0	1,01	2,07	3,29	4,51	5,96	7,48
	27,2	0,91	1,79	2,75	3,74	4,87	6,05
	33,3	0,85	1,60	2,38	3,20	4,11	5,01
	38,4	0,92	1,76	2,57	3,43	4,38	5,32
	42,8	0,99	1,87	2,72	3,61	4,55	5,51
	46,6	1,05	1,96	2,84	3,73	4,67	5,65
	50,0	1,09	2,02	2,90	3,81	4,72	»
	53,3	1,22	»	»	4,38	5,46	»
	57,1	1,39	2,62	3,88	5,14	»	»
	61,5	1,58	»	»	6,09	»	»
	66,6	1,83	3,56	5,40	7,31	»	»
	72,7	2,15	»	»	8,83	»	»
	80,0	2,46	4 99	7,76	10,84	»	»
	88,8	2.89	»	»	13,63	»	»
Na^2O	100,0	3,49	7,33	11,97	»	»	»
Poids du litre de la solution initiale.	CrO^3 :	1034,5	1069,7	1104.6	1138.6	1172 8	1205.6
	Na^2O:	1043,1	1083,2	1121.0	1154,4	1188 0	1217,8

Thermomètre au 1/20e.

elles ont servi à construire les courbes abaissement-composition de la figure 21. Chaque courbe est formée de trois branches,

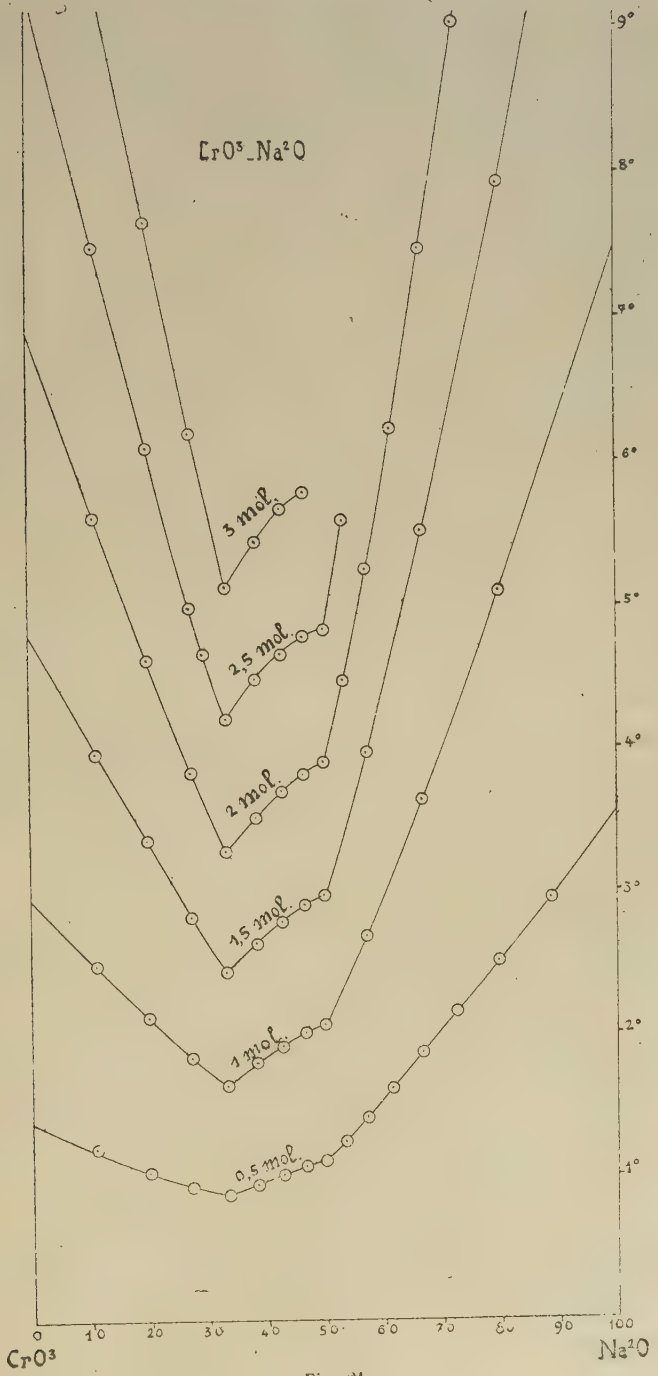

CrO³_Na²O
3 mol.
2,5 mol.
2 mol.
1,5 mol.
1 mol.
0,5 mol.
9°
8°
7°
6°
5°
4°
3°
2°
1°
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
CrO³
Na²O

Fig. 21.

les intersections ont lieu pour $x=33,3$ et pour $x=50$; elles mettent en évidence les composés $2\,CrO^3$, $Na^2O=Cr^2O^7Na^2$ et CrO^3, $Na^2O=CrO^4Na^2$, c'est-à-dire le bichromate et le chromate de soude formés par des réactions complètes.

Ceci est en accord avec l'étude faite par Cornec (1) sur des solutions moins concentrées (CrO^3 à 0,3 mol. g. et NaOH à 0,3 mol. g. au litre). En utilisant ces mesures et les méthodes exposées au début de ce chapitre, on a déterminé les isothermes du domaine de la glace de demi-degré en demi-degré. Elles sont reproduites dans la figure 22. Ici encore une faible région du triangle de référence est seule représentée ; les chiffres qui figurent sur la hauteur issue du sommet H^2O servent d'échelle.

Le domaine de l'eau est formé de trois nappes. Si, partant du sommet H^2O on s'avance sur la nappe centrale, on voit que la pente ne varie guère ; les isothermes sont à peu près équidistantes ; en gros, cette nappe est un plan incliné vers Na^2O. Si l'on monte vers la droite, on arrive à la crête correspondant au dichromate au delà de laquelle s'étend une seconde nappe qui descend rapidement vers le côté H^2O-CrO^3 ; quand la température diminue les isothermes se resserrent, la pente augmente. Si l'on se déplace au contraire vers la gauche, on atteint la troisième nappe aux pentes très rapides et croissantes à mesure que l'on descend.

A une même espèce chimique, la glace, correspondent trois nappes. On voit donc que le nombre de nappes du liquidus d'un système ternaire peut être supérieur au nombre des espèces chimiques (2) que l'on peut extraire des mélanges ternaires.

Ceci est contraire à ce qui est couramment enseigné.

Dans la figure 23, nous avons reproduit l'isotherme de + 30° qui a été établie par Schreinemakers (3) et d'après nos mesures l'isotherme de - 5° du domaine de la glace (les concentrations relatives sont exprimées ici en grammes). L'isotherme de - 5° est la dernière que nous ayons pu établir entièrement ; quand la température diminue les isothermes du domaine des précipités se rapprochent rapidement, dans la partie moyenne, du sommet H^2O et viennent buter dans le domaine de la glace.

A 30° on peut retirer des solutions, outre la soude hydratée

---

(1) E. Cornec. — *Ann. Chim. Phys.*, 8e série, t. 30, p. 140, 1913.

(2) Pour simplifier, nous supposons ici et dans la suite, qu'il n'y a pas de solutions solides. La glace qui se forme dans les solutions même les plus concentrées, est de la glace pure. Worth H. Rodebush (*Am. Chem. Soc*, t. 40, p. 1204, 1918).

(3) *Zeit. physik. Ch.*, t. 55, p. 92, 1906.

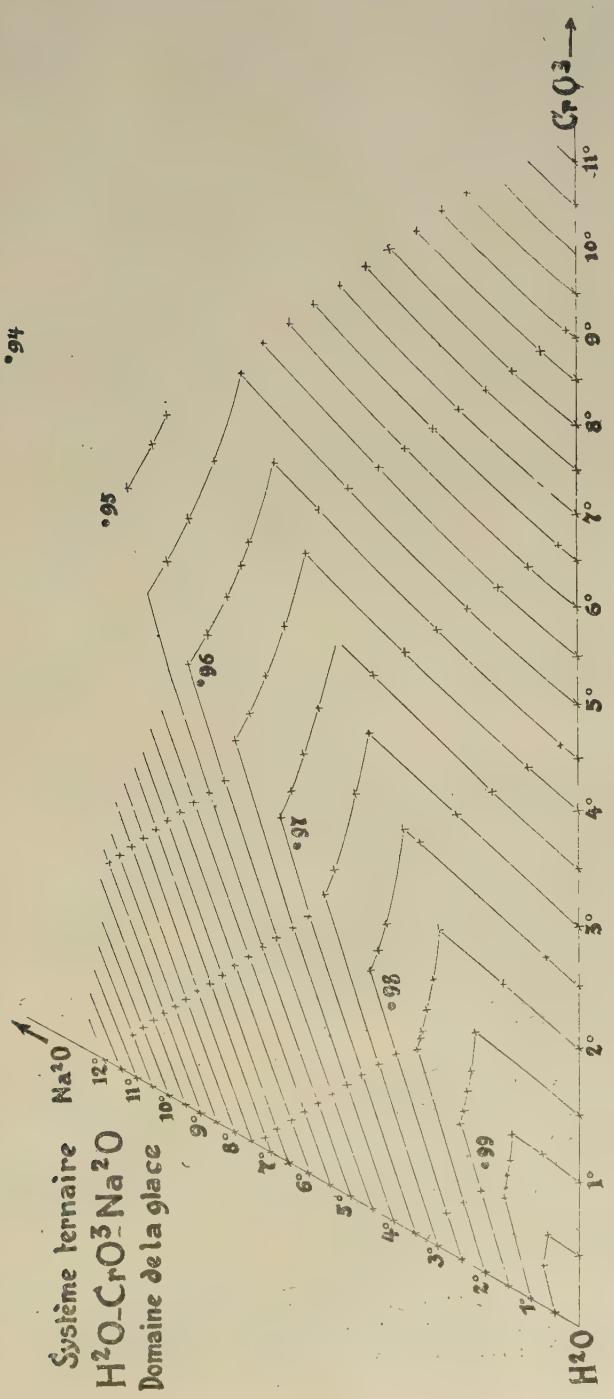

Système ternaire
H2O-CrO3Na2O
Domaine de la glace
Na2O
CrO3
H2O
•94
•95
•96
•97
•98
•99
1°
2°
3°
4°
5°
6°
7°
8°
9°
10°
11°
12°

Fig 22

et l'anhydride chromique, le composé CrO^3, 2 Na^2O, 13 H^2O ; le monochromate CrO^3, Na^2O anhydre ou à 4 H^2O ; le dichromate 2 CrO^3, Na^2O, 2 H^2O ; le trichromate 3 CrO^3, Na^2O, H^2O

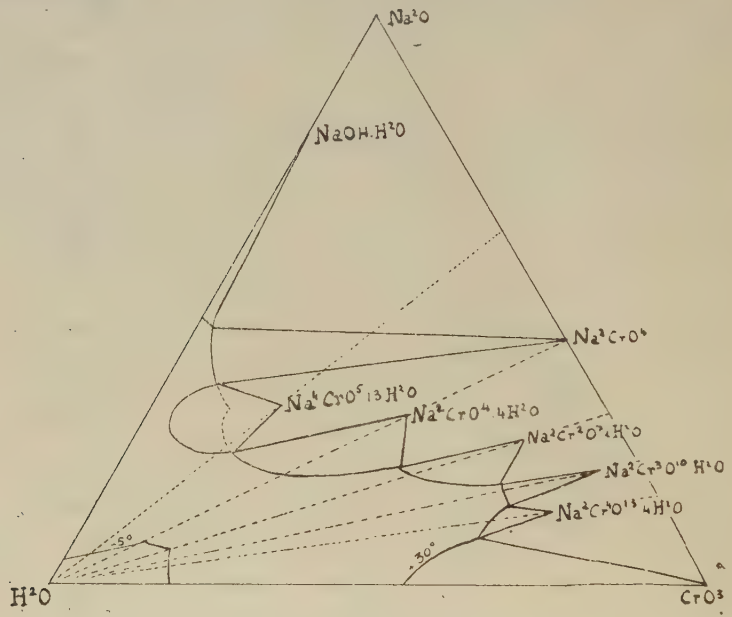


Fig. 23.

et le tetrachromate 4 CrO^3, Na^2O, 4 H^2O. Ces cinq composés sont improprement dits « non décomposés par l'eau », c'-est-à-dire qu'ils peuvent, comme on le voit sur la figure, être recristallisés dans l'eau à 30° (1). Ils semblent donc se comporter tous de la même façon vis-à-vis de l'eau ; il est remarquable de voir que seuls le monochromate et le dichromate apparaissent sur les courbes cryoscopiques ; seuls ils ne sont pas décomposés en solution.

Il y a un point sur lequel il est nécessaire d'attirer l'attention. Dans un système binaire par exemple, un système formé par un sel et l'eau, les deux courbes de solubilité qui se coupent au point d'eutexie et qui correspondent à des équilibres stables peuvent être, au moins dans certains cas, prolongées expérimentalement vers les basses températures. En opérant avec

(1) En réalité, cinq composés, dont CrO^3, Na^2O, 4 H^2O, sont recristallisables dans l'eau, un sixième, le monochromate anhydre, qui se forme dans les solutions très riches en soude, redonne par cristallisation ce tetrahydrate.

précaution, on peut faire des mesures cryoscopiques dans des solutions sursaturées par rapport à un sel ; on peut également, dans une solution sursaturée par rapport à la glace, faire apparaître des cristaux à l'aide d'un germe. Les prolongements des courbes de solubilité au-dessous du point d'eutexie correspondent à des équilibres instables. On peut observer également des équilibres instables auxquels correspondent des points, sur les prolongements des courbes, se coupant en un point de transition.

De même dans un système ternaire, lorsque deux nappes du liquidus appartenant à deux espèces différentes se coupent, leurs prolongements correspondent à des équilibres instables ; les parties voisines de l'intersection étant souvent accessibles à l'expérience. Au contraire, les prolongements au delà de l'intersection de deux nappes appartenant à la même espèce, par exemple deux nappes contiguës du domaine de la glace dans le système H^2O-CrO^3-Na^2O, sont dépourvues de toute signification.

Corrélativement les prolongements des trois branches de l'une quelconque des courbes abaissement cryoscopique-composition de la figure 21 (couple CrO^3-Na^2O) ne peuvent correspondre à aucun équilibre stable ou instable. De là à supposer qu'il n'y a point de prolongement, il n'y a qu'un pas. Les courbes abaissement-composition ne comportent alors qu'une seule branche et ce n'est que comme un fil qui s'appuie sur deux pointes très fines qu'elles semblent en présenter trois.

Admettre cela, c'est admettre que toute réaction qui se passe en solution ne peut être rigoureusement complète. Le domaine de l'eau ne comprend alors qu'une seule nappe et c'est seulement l'imperfection de nos moyens de mesure qui nous empêche de reconnaître que les trois nappes immédiatement apparentes ne se coupent point à angles vifs, mais qu'elles se raccordent. Une seule nappe correspondant à la glace, le nombre des nappes se retrouve être égal au nombre des espèces chimiques.

Quoi qu'il en soit d'un point de vue théorique, on accordera : pratiquement trois nappes au domaine de l'eau (système H^2O-CrO^3-Na^2O) dans la mesure où l'on accorde six nappes, six faces à un cube construit au moyen d'une feuille de carton convenablement découpée et pliée.

La seule détermination des frontières du domaine de l'eau peut donner une idée tout à fait incorrecte de la forme de cette surface dans le cas où des réactions pratiquement complètes se

produisent dans les solutions. C'est ainsi que Koppel et Blumenthal (1) ont dessiné une surface parfaitement régulière pour le domaine de l'eau dans le système H^2O-CrO^3-K^2O.

Note sur la technique

Le cryoscope employé est analogue à celui décrit par Raoult dans son mémoire sur la cryoscopie de précision (2) ; il est rempli d'éther dont la température est facilement réglable par variation de l'intensité du courant d'air qui le traverse et aussi par additions d'éther refroidi ou non.

Pour réduire la consommation d'éther, le cryoscope est placé avant les mesures dans un mélange de glace et de sel.

Un mouvement alternatif de fréquence et d'amplitude réglables est transmis par un fil souple à un agitateur en platine placé dans l'éprouvette cryoscopique. L'agitation a lieu quand l'éprouvette est soit dans le cryoscope, soit dans des moufles refroidisseurs ou réchauffeurs ; elle cesse automatiquement pendant le transport de l'éprouvette.

Nous avons employé des thermomètres au 1/100, au 1/50 et au 1/20 de degré. Ces thermomètres ont été comparés avec des thermomètres Baudin. Toutes les mesures correspondant à une même série ou à un même système ternaire ont été faites avec un même thermomètre.

Les abaissements étant souvent considérables, on a fait la correction due à la variation de la longueur du degré avec la position du zéro dans le cas des thermomètres à déversement.

Correction d'émergence. — Supposons deux mesures cryoscopiques faites l'une avec l'eau, l'autre avec une solution saline, le liquide montant dans les deux cas jusqu'au niveau du mercure au moment de la congélation commençante. La différence des lectures donne l'abaissement cryoscopique Δ.

Si l'on fait, comme d'ordinaire, les mesures avec une grande colonne émergente, la différence des deux lectures donne un abaissement δ.

(1) Koppel et Blumenthal. — *Zeit anorgg. Ch.*, t. 53, p. 276, 1907.

(2) *Ann. Chim. Phys*, 7e série, t. 16, p. 173, 1899.

Le calcul, fait en supposant que la partie immergée du thermomètre est la même pour l'eau et pour la solution, indique que l'on a

$$\varepsilon = \Delta + K\Delta\,(T - N + \Delta)$$

K coefficient de dilatation apparente du mercure dans l'enveloppe de verre.

T température moyenne de la colonne émergente.

N longueur en degrés vrais de la colonne émergente dans le cas où on opère sur l'eau, la température extérieure étant de 0°.

Suivant l'abaissement, la correction (différence entre ε et Δ) peut être positive ou négative mais reste toujours négligeable. Dans les cas les plus défavorables, par exemple abaissement de l'ordre de 1/4° mesurés avec notre thermomètre, elle est au maximum de 0°02.

Il n'y a donc jamais lieu de faire de correction d'émergence.

On a utilisé dans certains cas des sels du commerce dont on a vérifié la pureté (chlorures, bromures et iodures alcalins K, NH^4, Na ; $CdCl^2$, $MgCl^2$, $MnSO^4$, $CdSO^4$, CrO^3, NaOH). Plus généralement, on les a préparés par neutralisation des acides correspondants par l'oxyde ou par le carbonate. Les liqueurs ont été faites par pesée des sels solides quand c'était possible. Dans le cas contraire, on les obtenait par dilution d'une liqueur titrée.

Le cadmium a été dosé à l'état de sulfate, le chlore et le brome par la méthode de Charpentier-Volhard ou à l'état de sels d'argent, l'iode après transformation par le chlore, en acide iodique.

Les liqueurs étaient utilisées dès leur préparation.

Résumé et Conclusions

Les formules des sels doubles s'écrivent en faisant figurer à la suite les unes des autres des formules de sels simples avec des coefficients convenables et des molécules d'eau s'il y a lieu. On rappelle ainsi, c'est là la définition des sels doubles, que les solutions de ces corps présentent les caractères analytiques des sels simples figurant dans la formule.

Un sel double est-il décomposé en solution d'une manière pratiquement complète en sels simples ou au contraire subsiste-t-il, en proportion notable et en équilibre avec ses constituants simples ? La chimie ordinaire, la chimie des réactifs reste impuissante ; le problème est du domaine des méthodes physico-chimiques.

L'une des méthodes consiste à mélanger en proportions variables des solutions de deux sels simples et à étudier la variation d'une propriété mesurable, par exemple l'abaissement cryoscopique, en fonction de la composition.

L'interprétation des courbes : abaissement cryoscopique-composition est immédiate dans le cas des réactions complètes (liqueurs équimoléculaires, composition de 0 à 100) (E. Cornec). Dans le cas des réactions limitées on est conduit à construire, puis à interpréter des courbes écart cryoscopique-composition. L'étude des mélanges des solutions d'iodure, bromure et chlorure de cadmium avec des solutions d'iodures, bromures et chlorures alcalins, a permis de caractériser un certain nombre de sels doubles subsistant en proportions notables dans les solutions (E. Cornec et G. Urbain).

Nous avons exposé la méthode cryoscopique de recherche des sels doubles en solution d'une manière aussi simple et concrète que possible à l'aide de nombreuses mesures que nous avons faites pour le couple $CdCl^2$-NH^4Cl à diverses concentrations.

La méthode utilise la règle des mélanges. Deux manières de faire s'offraient *a priori ;* nous avons montré qu'il était nécessaire de rejeter l'une d'elles.

Nous avons indiqué deux méthodes permettant d'évaluer la dissociation d'un sel double en sels simples. L'expérience a montré qu'en général une seule était applicable. Le travail expérimental se faisant en solutions concentrées, les indications qu'elle fournit ne sont qu'approximatives.

Les sels alcalino-terreux de l'acide CdI^2, 2HI ont été caractérisés en solution. Les réactions qui leur donnent naissance sont assez rapprochées des réactions complètes.

En solution les chlorure, bromure et iodure de magnésium réagissent respectivement sur les chlorures, bromures et iodures alcalins. Les sels doubles qui se forment ainsi sont tous du type de la carnallite. Les réactions de formation de ces sels sont très éloignées d'être complètes. La proportion du sel double qui se forme augmente quand on passe du chlore au brome et croît encore quand on passe du brome à l'iode ; elle croît également et très nettement par substitution du potassium et de l'ammonium au sodium. De ce point de vue le

magnésium s'éloigne du cadmium qui donne des réactions complètes et des sels doubles d'un type différent dans le cas des bromures et des iodures.

Une étude parallèle a été faite pour le zinc. La substitution du brome au chlore et la substitution de l'iode au brome écartent ici les réactions des réactions complètes. Le sodium se sépare encore nettement du potassium et de l'ammonium. Par les chlorures doubles, le magnésium et le zinc se rapprochent beaucoup ; par les bromures et les iodures doubles le zinc et le cadmium se placent de part et d'autre du magnésium.

Les sulfates doubles de cadmium et d'ammonium et de manganèse et d'ammonium (sulfates doubles de la série magnésienne) résistent mieux à l'action décomposante de l'eau que les halogénures doubles du magnésium ou du zinc ; ils se rapprochent des chlorures doubles de cadmium et des métaux alcalins.

Les valeurs obtenues pour le coefficient de dissociation des sels doubles en sels simples sont très variables ; il semble bien que les sels doubles ne se massent pas au voisinage des sels doubles parfaits, mais s'échelonnent entre ceux-ci et les complexes parfaits.

A toute mesure cryoscopique faite sur une solution bisaline correspond un point du liquidus (domaine de la glace) du système ternaire formé par l'eau et les deux sels considérés. Nous avons fait de nombreuses mesures pour déterminer le domaine de la glace dans les cas de non réaction, réaction limitée ou réaction complète entre les deux substances autres que l'eau.

Dans le cas de non réaction (H^2O, NaCl, KCl) les isothermes sont sensiblement des droites. Dans le cas de réaction limitée (H^2O, $CdCl^2$, NH^4Cl) ce sont des courbes qui s'incurvent de plus en plus à mesure que la température s'abaisse.

Pour le système H^2O, CrO^3, Na^2O (réaction complète) elles sont formées de trois branches ; le domaine de l'eau comprend trois nappes. Dans ce cas et dans les cas analogues le nombre de nappes du liquidus est, contrairement à l'opinion classique, supérieur à celui des espèces chimiques qui peuvent être extraites des solutions.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Chauffage industriel aux combustibles pulvérisés

VU ET APPROUVÉ :

Strasbourg, le 9 janvier 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MULLER.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Strasbourg, le 10 janvier 1923.

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg,

S. CHARLÉTY.